

## FULL COLOR TONER AND METHOD FOR FORMING FULL COLOR IMAGE

Patent Number: JP11295931  
 Publication date: 1999-10-29  
 Inventor(s): YASUNO MASAHIRO; KUROSE KATSUNOBU; TSUTSUI CHIKARA; NAKAMURA MINORU; FUKUDA HIROYUKI  
 Applicant(s): MINOLTA CO LTD  
 Requested Patent: ☐ JP11295931  
 Application Number: JP19980104434 19980415  
 Priority Number (s):  
 IPC Classification: G03G9/09; G03G9/08; G03G15/01  
 EC Classification:  
 Equivalents:

### Abstract

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide full color toner capable of preventing the void of a toner image or toner scattering at the time of primary and secondary transferring, and the image fog in a full color copy image from occurring, being excellent in transfer property, and reproducing the monochrome image being excellent in line reproducibility (ruggedness), half tone dot reproducing property (dot reproducing property) and the follow-up ability, even when loading on a copying machine served for full color also for monochrome, and copying by a monochrome version.

**SOLUTION:** This full color toner is consisting of yellow toner, magenta toner, cyan toner and black toner, while respective average circularity of the yellow toner, the magenta toner and the cyan toner is smaller than that of the black toner, and the average circularity of every toner is respectively  $\geq 0.95$ , and a standard deviation of the circularity of the every toner is respectively  $\leq 0.040$ .

Data supplied from the esp@cenet database - l2

(19) 日本国特許庁 ( J P )

(12) 公開特許公報 ( A )

(11) 特許出願公開番号

特開平11-295931

(43) 公開日 平成11年 (1999) 10月29日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>  
G03G 9/09  
9/08  
15/01

識別記号

F I  
G03G 9/08 361  
15/01 J  
9/08

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全20頁)

(21) 出願番号 特願平10-104434  
(22) 出願日 平成10年 (1998) 4月15日

(71) 出願人 000006079  
ミノルタ株式会社  
大阪府大阪市中央区安土町二丁目 3 番13号  
大阪国際ビル  
(72) 発明者 安野 政裕  
大阪府大阪市中央区安土町二丁目 3 番13号  
大阪国際ビル ミノルタ株式会社内  
(72) 発明者 黒瀬 克宣  
大阪府大阪市中央区安土町二丁目 3 番13号  
大阪国際ビル ミノルタ株式会社内  
(74) 代理人 弁理士 青山 葆 (外 2 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フルカラートナーおよびフルカラー画像形成方法

(57) 【要約】

【課題】 1次および2次転写時のトナー画像の中抜けやトナーの飛び散り、およびフルカラー複写画像における画像カブリが発生せず、転写性に優れ、かつ、フルカラーおよびモノクロの兼用複写機へ搭載し、モノクロバージョンで複写しても、ライン再現性（ラジットネス）、網点再現性（ドット再現性）および追従性に優れたモノクロ画像を再現できるフルカラートナーを提供する。

【解決手段】 イエロートナー、マゼンタトナー、シアントナーおよびブラックトナーからなるフルカラートナーであって、イエロートナー、マゼンタトナーおよびシアントナー、それぞれの平均円形度がブラックトナーのそれより小さく、かつ、全てのトナーの平均円形度がそれぞれ0.95以上であるとともに、円形度の標準偏差がそれぞれ0.040以下であることを特徴とするフルカラートナー。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 イエロートナー、マゼンタトナー、シアントナーおよびブラックトナーからなるフルカラートナーであって、イエロートナー、マゼンタトナーおよびシアントナー、それぞれの平均円形度がブラックトナーのそれより小さく、かつ、全てのトナーの平均円形度がそれぞれ 0.95 以上であるとともに、円形度の標準偏差がそれぞれ 0.040 以下であることを特徴とするフルカラートナー。

【請求項 2】 イエロートナー、マゼンタトナーおよびシアントナーの体積平均粒径がブラックトナーの体積平均粒径より大きいことを特徴とする請求項 1 に記載のフルカラートナー。

【請求項 3】 少なくともイエロートナー、マゼンタトナーおよびシアントナーが、ガラス転移温度 50～75℃、軟化点 80～120℃、数平均分子量 2500～12000 および重量平均分子量/数平均分子量 2～8 のバインダー樹脂および着色剤を含んでなることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のフルカラートナー。

【請求項 4】 少なくともブラックトナーがバインダー樹脂および着色剤を含み、水または水と水溶性有機溶剤との混合媒体中で造粒した後、乾燥してなることを特徴とする請求項 1～3 いずれかに記載のフルカラートナー。

【請求項 5】 少なくともブラックトナーが、水または水と水溶性有機溶剤との混合媒体中で懸濁重合法により造粒した後、乾燥してなることを特徴とする請求項 1～4 いずれかに記載のフルカラートナー。

【請求項 6】 少なくともイエロートナー、マゼンタトナーおよびシアントナーがバインダー樹脂および着色剤を含み、水または水と水溶性有機溶剤との混合媒体中で造粒した後、乾燥してなることを特徴とする請求項 1～5 いずれかに記載のフルカラートナー。

【請求項 7】 少なくともイエロートナー、マゼンタトナーおよびシアントナーのバインダー樹脂がポリエステル系樹脂であることを特徴とする 1～6 いずれかに記載のフルカラートナー。

【請求項 8】 それぞれのトナーにおいて流動化剤が、該トナー 100 重量部に対して 0.6～5 重量部混合されてなることを特徴とする請求項 1～7 いずれかに記載のフルカラートナー。

【請求項 9】 像担持体上に形成されたトナー像の中間転写体上への押圧転写を各色毎に重ねて行った後、この中間転写体上に転写されたトナー像を記録部材上に押圧転写することを含むフルカラー画像形成方法において、請求項 1～8 いずれかに記載のフルカラートナーを用いることを特徴とするフルカラー画像形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、フルカラー複写機

やフルカラープリンター等のフルカラー画像形成装置、特に、像担持体上に形成されたトナー像の中間転写体上への押圧転写を各色毎に重ねて行った後、中間転写体上に転写されたトナー像を記録部材上に押圧転写するフルカラー画像形成装置に使用されるフルカラートナーに関する。本発明は、また、上記フルカラートナーを用いたフルカラー画像形成方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来より、感光体に形成された静電潜像を、トナーを用いて現像し、得られたトナー像を記録紙等の記録部材上に転写して画像形成を行う電子写真方式を利用した画像形成装置、例えば、複写機、プリンター、ファクシミリ等は広く利用されており、また近年においては複数色のトナーを用いてフルカラー画像を再現するフルカラー複写機やフルカラープリンター等のフルカラー画像形成装置がよく用いられるようになってい

る。

【0003】 これら装置におけるフルカラー画像形成方法を、図 2 に示すフルカラー画像形成装置を参照しながら概説する。フルカラー画像を形成するにあたっては、まず、プリント動作が開始されると、感光体ドラム 10 および中間転写ベルト 40 が同じ周速度で回転駆動され、感光体ドラム 10 は帯電ブラシ 11 によって所定の電位に帯電される。

【0004】 続いてレーザ走査光学系 20 によってイエロー画像の露光が行われ、感光体ドラム 10 上にイエロー画像の静電潜像が形成される。この静電潜像は直ちに現像装置 31 Y で現像されると共に、トナー画像は 1 次転写部で中間転写ベルト 40 上に押圧転写される。1 次転写終了直後に現像装置 31 M が現像部 D へ切り換えられ、続いてマゼンタ画像の露光、現像、1 次転写が行われる。さらに、現像装置 31 C への切り換え、シアンの露光、現像、1 次転写が行われる。さらに、現像装置 31 B k への切り換え、ブラック画像の露光、現像、1 次転写が行われ、1 次転写ごとに中間転写ベルト 40 上にはトナー画像が重ねられていく。

【0005】 最終の 1 次転写が終了すると、記録シート S が 2 次転写部へ送り込まれ、中間転写ベルト 40 上に形成されたフルカラートナー画像が記録シート S 上に押圧転写される。この 2 次転写が終了すると、記録シート S はベルト型接触加熱定着器 70 へ搬送され、フルカラートナー画像が記録シート S 上に定着されてプリンタ本体 1 の上面に排出される。

【0006】 フルカラートナーとしてはイエロートナー、マゼンタトナー、シアントナーおよびブラックトナーからなるトナーを、各色毎にそれぞれの現像装置に装填して用いられ、各トナー中に含まれるトナー粒子の形状については、全てのトナーにおいて形状のそろったものを使用している。

【0007】 しかしながら、上記のフルカラートナーお

よびフルカラー画像形成装置を用いると、1次および2次転写時において温湿度環境あるいは転写条件の振れにより転写性が悪化し、2色以上を重ねたトナー画像に中抜けやトナーの飛び散りが起こり、得られるフルカラー複写画像に画像欠陥や画像カブリ等の画像ノイズが発生するという問題が生じている。さらに近年において、フルカラーおよびモノクロの兼用複写機の要求が高まっている中、モノクロ画像において高画質が要求され従来からのフルカラートナーを当該兼用複写機に用いると、特にモノクロバージョンで複写した場合、得られるモノクロ画像において、特にライン再現性（ラジッドネス）および網点再現性（ドット再現性）等の画像品質において十分な要求性能を満足させることができないという問題点があった。

【0008】そこで、上記の問題を解決するために、転写プロセスの設定条件を規定する試みがなされているが、上記問題を全て同時に解決することはできず、かえって様々な条件に制約されることが新たな問題となっている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、1次および2次転写時のトナー画像の中抜けやトナーの飛び散り、およびフルカラー複写画像における画像カブリが発生せず、転写性に優れ、かつ、フルカラーおよびモノクロの兼用複写機／プリンタへ搭載し、モノクロバージョンで複写しても、ライン再現性（ラジッドネス）、網点再現性（ドット再現性）および追従性に優れたモノクロ画像を再現できるフルカラートナーを提供することを目的とする。

【0010】本発明はまた、1次および2次転写時のトナー画像の中抜けやトナーの飛び散り、およびフルカラー複写画像における画像カブリが発生せず、転写性に優れ、かつ、フルカラーおよびモノクロの兼用複写機に採用し、モノクロバージョンで複写しても、ライン再現性（ラジッドネス）、網点再現性（ドット再現性）および追従性に優れたモノクロ画像を再現できるフルカラー画像形成方法を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は、イエロートナー、マゼンタトナー、シアントナーおよびブラックトナーからなるフルカラートナーであって、イエロートナー、マゼンタトナーおよびシアントナー、それぞれの平均円形度がブラックトナーのそれより小さく、かつ、全てのトナーの平均円形度がそれぞれ0.95以上であるとともに、円形度の標準偏差がそれぞれ0.040以下であることを特徴とするフルカラートナーに関する。

【0012】本発明は、また、像担持体上に形成されたトナー像の中間転写体上への押圧転写を各色毎に重ねて行った後、この中間転写体上に転写されたトナー像を記録部材上に押圧転写することを含むフルカラー画像形成

方法において、上記のフルカラートナーを用いることを特徴とするフルカラー画像形成方法に関する。

【0013】本発明の発明者等は、フルカラートナーを構成するトナーの平均円形度に着目し、イエロートナー、マゼンタトナーおよびシアントナー（以下、カラートナーという）ならびにブラックトナーそれぞれの平均円形度を0.95以上とし、かつブラックトナーの平均円形度をカラートナーの平均円形度より大きくすることにより、1次および2次転写時においてトナー画像の中抜けやトナーの飛び散りが起こらず、フルカラー複写画像に画像カブリ等が発生しない、転写性に優れたフルカラートナーおよびフルカラー画像形成方法を提供できることを見いだした。また、円形度の標準偏差を規定して、トナー粒子個々の形状のバラツキを抑えることにより、繰り返しの複写によっても複写画像に悪影響が及ばない、優れた耐久性も得られることを見いだした。さらには、本発明のフルカラートナーは、フルカラーおよびモノクロの兼用複写機／プリンタ（以下、単に兼用複写機という）へ搭載し、モノクロバージョンで複写する場合において、ライン再現性（ラジッドネス）、網点再現性（ドット再現性）および追従性に優れたモノクロ画像を再現できることも見いだした。

【0014】本明細書中において、「フルカラートナー」とはフルカラー画像を形成する際に各現像装置に装填されるべく選択される、組み合わせられた複数のトナーを意味する。また、「トナーの平均円形度」とは当該トナー中に含まれるトナー粒子の平均円形度を意味するものとする。

【0015】本明細書中、平均円形度とは次式：

【数1】

$$\text{平均円形度} = \frac{\text{粒子の投影面積に等しい円の周囲長}}{\text{粒子投影像の周囲長}}$$

により算出される値の平均値であり、「粒子の投影面積に等しい円の周囲長」および「粒子投影像の周囲長」はフロー式粒子像分析装置（FPIA-1000またはFPIA-2000；東亜医用電子株式会社製）を用いて水分散系で測定を行って得られる値である。このように本発明において平均円形度は、「粒子の投影面積に等しい円の周囲長」および「粒子投影像の周囲長」から求められるため、当該値はトナー粒子の形状、すなわち粒子表面の凹凸状態を正確に反映する指標となる。また、上記の分析装置による値は数千個の平均値として得られる値であるため、本発明における平均円形度の信頼性は極めて高い。なお、本明細書中において、平均円形度は上記装置によって測定されなければならないというわけではなく、原理的に上式に基づいて求めることができる装置であればいかなる装置によって測定されてもよい。また、円形度の標準偏差とは円形度分布における標準偏差を指し、当該値は上記フロー式粒子像分析装置によって平均円形度と同時に得られる。当該値が小さいほどトナ



一粒子形状がそろっていることを意味する。

【0016】本発明のフルカラートナーはイエロートナー、マゼンタトナー、シアントナーおよびブラックトナーから構成されており、イエロートナー、マゼンタトナーおよびシアントナー、それぞれの平均円形度はブラックトナーのそれより小さい。すなわち、イエロートナー、マゼンタトナーおよびシアントナー、それぞれのトナー粒子はブラックトナーのトナー粒子より球形度が低い。本発明において、ブラックトナーの平均円形度がカラートナーの平均円形度より小さいと、耐刷時に画像カブリが発生し、転写性に問題が生じたり、また、兼用複写機によるモノクロバージョンでの複写時にライン再現性（ラジッドネス）、網点再現性（ドット再現性）の画像品質面で不充分となる。また耐久時における追従性に問題が生じる。

【0017】本発明において、イエロートナー、マゼンタトナーおよびシアントナーの平均円形度は0.95～0.99、好ましくは0.96～0.98であることが望ましい。0.95未満では上述のように中抜けや飛び散りが起こりやすくなり、画像ノイズが発生するおそれがある。0.99を越えると一般にカラートナーによく用いられる有機顔料は電気抵抗が比較的高いため、カラートナーは平均円形度があまりに高いと十分な帯電が行われず、帯電性、特に帯電立ち上がり性が低下し、カブリ等の問題が生じるおそれがある。一方、ブラックトナーの平均円形度は0.96～1.00、好ましくは0.97～1.00であることが望ましい。0.96未満では細線再現性等の画質が悪くなり、特に、兼用複写機へ搭載し、モノクロバージョンで複写する場合において、ライン再現性（ラジッドネス）および網点再現性（ドット再現性）に優れたモノクロ画像を再現できなくなる。

【0018】本発明のフルカラートナーにおいて、全てのトナーの円形度の標準偏差はそれぞれ0.040以下、好ましくは0.035以下である。カラートナーおよびブラックトナーの組み合わせからなるフルカラートナーにおいて、上記円形度の標準偏差が0.040を越えると、耐久性が低下し、本発明の効果が得られない。

【0019】このように、本発明においては、トナー粒子形状を正確に反映する式により得られる、数千個以上の任意のトナー粒子の平均円形度を、円形度の標準偏差とともに規定するため、本発明のフルカラートナーは、各色ごとに所望形状をバラツキなく有する。このようなトナー粒子形状のバラツキ（不均一性）はトナーの各種特性、例えば、帯電が不均一になったり、ある形状のトナーから選択的に現像・消費される等の結果となり、耐久性に大きな影響を及ぼすと考えられる。

【0020】本発明のフルカラートナーにおける、それぞれのトナーの体積平均粒径は2～10 $\mu\text{m}$ 、好ましくは5～9 $\mu\text{m}$ である。より好ましくは、ブラックトナーの体積平均粒径をカラートナーの体積平均粒径より小

くすることである。全てのトナー粒径を小さくすると、相対的に耐久時における信頼性、安定制御が困難となるが、ブラックトナーの粒径をカラートナーのそれより小さくすることにより全体のフルカラー画像品質のバランスが向上するだけでなく、モノクロバージョンで複写する場合におけるモノクロ画像の画質性が顕著に向上する。本発明においては、カラートナーの体積平均粒径については6～9 $\mu\text{m}$ 好ましくは6.5～8.5 $\mu\text{m}$ 、ブラックトナーの体積平均粒径については5～8 $\mu\text{m}$ 好ましくは5.5～7.5 $\mu\text{m}$ が特に適している。

【0021】また、本発明で好適に使用されるトナーは、体積平均粒径（D）の2倍（2D）以上の含有割合が1重量%以下、好ましくは0.5重量%以下であり、かつ体積平均粒径（D）の1/3（D/3）以下の含有割合が5個数%以下、好ましくは3個数%以下である。2D以上の含有割合が1重量%を越えたり、D/3以下の含有割合が5個数%を越えると、本発明の効果が得られにくい。なお、本明細書中、トナー粒径の測定は、コールターマルチサイザー（コールターカウンタ社製）を用い、アパチャ径50 $\mu\text{m}$ で測定した値である。

【0022】少なくともバインダー樹脂および着色剤を含有する、上記のような本発明のフルカラートナー（ブラックトナーを含む）は、従来から公知の乾式法または湿式法により製造することができる。乾式法としては、混練後、粉碎してトナー粒子を得る混練・粉碎法が挙げられ、湿式法としては、水または水と水溶性有機溶剤との混合媒体中で造粒した後、乾燥させることによりトナー粒子を得る公知の方法、例えば、乳化分散造粒法、懸濁重合法、乳化重合法およびカプセル化法等が挙げられる。これらの製造方法の中では、製造コストおよび製造安定性の観点から混練・粉碎法で製造することが好ましく、平均円形度の制御容易性の観点からは混練・粉碎法、乳化分散造粒法、懸濁重合法および乳化重合法等ならびにこれらの方法で得られたトナーを機械的衝撃力や熱エネルギー等により形状制御することが好ましい。

【0023】混練・粉碎法は、バインダー樹脂、着色剤およびその他の所望の添加剤をヘンシェルミキサー等の混合機で混合する工程、この混合物を溶融・混練する工程、この混練物を冷却後粗粉碎する工程、この粗粉碎粒子を微粉碎する工程および得られた微粉碎粒子を分級する工程によりトナー粒子を製造する。

【0024】上記混練・粉碎法によってトナー粒子を製造した後、トナー粒子の平均円形度を上記範囲内に制御するにあたっては、平均円形度が上記範囲内に制御されればいかなる手段を採用してもよく、粗粉碎工程、微粉碎工程あるいは微粒子の分級工程後において、表面改質装置、例えば、高速気流中衝撃法を応用したハイブリダイゼーションシステム（奈良機械製作所社製）、コスモスシステム（川崎重工業社製）、イノマイザーシステム（ホソカワミクロン社製）およびターボミル（ターボ工

10

20

30

40

50

業社製)、乾式メカノケミカル法を応用したメカノフュージョンシステム(ホソカワミクロン社製)およびメカノミル(岡田精工社製)、熱気流中改質法を応用したサーフュージングシステム(日本ニューマチック工業社製)および熱処理装置(ホソカワミクロン社製)、ならびに湿式コーティング法を応用したディスパーコート(日清エンジニアリング社製)およびコートマイザー(フロイント産業社製)等により表面改質処理を行うことが好ましい。

【0025】上記の表面改質装置の中でも、サーフュージングシステム(日本ニューマチック工業社製)は、本目的において円形度を大きく制御できる点で最も好ましい。以下、図1を参照しながら説明する。図1に示すごとく、熱風発生装置101にて発生する高温高压エアは導入管102を経て、熱風噴射ノズル106より噴射される。一方、表面改質処理されるべきトナー粒子(試料)105は、定量供給器104より所定量加圧エアにより導入管102'を経て搬送され、熱風噴射ノズル106の周囲に設けられた試料噴射ノズル107より熱気流中に噴射される。この場合、試料噴射ノズル107の噴出流が熱気流を横切ることがないように試料噴射ノズル107を熱風噴射ノズル106に対して所定の傾きを設けておくことが好ましい。また、試料噴射ノズル107は1本であっても複数本であってもよいが、生産性の観点ならびに形状を均一に表面処理する観点から3本以上、好ましくは4本以上装備することが望ましく、さらなるスケールアップの観点からはスリット部を設けたリング状ノズルを設け、全周領域から試料を噴射させてもよい。

【0026】試料を噴射させるに際しては、局部的にトナー粒子の分散濃度が上がりトナー粒子同士がぶつかり合う事により凝集粒子が発生するのを回避するため、試料を均質で、かつ低濃度に供給することが好ましく、噴出角度の観点からは試料の噴出速度にも依存するが、45°以下、好ましくは25~35°に設定することが好ましい。45°を越えるとトナー噴出流が熱風気流を横切るように噴射されることになり、他のノズルから噴射されたトナー粒子と衝突してトナー粒子の凝集が発生し、均一な処理が困難となり、結果としてトナー粒子形状にバラツキが生じ易くなるためである。複数本の試料噴射ノズルを使用する場合、上記所定の傾きで各々の試料噴射ノズルからトナーを熱気流中央部に向けて噴出し、熱気流中央部でトナー粒子同士が適度な力でぶつかり合うことによりトナー粒子を熱気流中で十分に分散させ、トナー粒子1つ1つの加熱処理を均質に行うことが好ましい。このようにして噴射されたトナー粒子は高温の熱風と瞬間的に接触して均質に表面改質処理される。

【0027】次いで表面改質処理されたトナー粒子は、直ちに冷却風導入部108から導入される冷風により急冷却される。かかる急冷により装置器壁への付着、トナ

ー粒子同士の凝集がなくなり収率も向上する。次にトナー粒子は導入管102"を経てサイクロン109により捕集され、製品タンク111にたまる。トナー粒子が捕集された後の搬送エアはさらにバグフィルター112を通過して微粉が除去された後、ブロアー113を経て大気中に放出される。なお、サイクロン109には、冷却水(110aおよび110b)の循環による冷却ジャケット110が設けられ、冷却水によりサイクロン内のトナー粒子を冷却し凝集を防止する。

【0028】このようにトナー粒子形状をバラツキなく制御する目的で形状制御を行う前に流動化剤を添加することが好ましい。このことにより処理時のトナー粒子の分散性が向上し、形状のバラツキを抑えることが可能となり、トナーの帯電安定性および環境安定性を向上させ、ひいてはトナーの転写性ならびに現像特性(耐カブリ性)の向上を図ることができる。添加量としてはトナー粒子100重量部に対して0.1~6重量部、好ましくは0.3~3重量部が適当である。流動化剤は後述の流動化剤が使用可能である。

【0029】例えば、公知の混練・粉碎法によって得られた平均円形度0.92~0.95、粒径2~10μm程度の微粒子を、上記サーフュージングシステムにより処理温度100~500℃、滞留時間0.1~3秒、粉体分散濃度10~200g/m<sup>3</sup>、冷却風温度0~50℃、冷却水温度-10~25℃で表面改質処理すると平均円形度0.93~1.00、体積平均粒径2~10μmのトナー粒子が得られる。

【0030】なお、上記混練・粉碎法においてトナー微粒子を得た後は、上記表面改質装置等によって表面改質処理を行う前か、当該処理を行った後かに拘わらず、上記の粒径分布を達成すべく、必要に応じてロータ型分級機(ティープレックス型分級機タイプ:100ATP;ホソカワミクロン社製)、DS分級機(日本ニューマチック工業)、エルボージェット分級機(日鉄鉱業)等の分級機により分級することが望ましい。

【0031】また、本発明においてはトナー粒子を乳化分散造粒法により製造することもできる。まず、非水溶性有機溶媒にトナー成分(例えば、バインダー樹脂、着色剤、その他所望の添加剤等)を溶解ないし分散させて着色樹脂溶液を調整する。着色樹脂溶液における固形分濃度は、この着色樹脂溶液を、水または水と水溶性有機溶剤との混合媒体(以下、単に水系媒体という)中に乳化分散させてなるO/W型エマルジョンを加熱して液滴中より非水溶性有機溶媒を除去する際に、液滴が容易に微粒子へと凝固できるように5~50重量%、好ましくは10~40重量%とすることが好ましい。

【0032】次いで上記着色樹脂溶液が水系媒体中に乳化分散されたO/W型エマルジョンを形成する。O/W型エマルジョンを形成するためには、上記着色樹脂溶液を水系媒体中に添加して、着色樹脂溶液の液滴を水系媒

10

20

30

40

50



体中に分散させる方法、あるいは着色樹脂溶液に水系媒体を添加して転相を生じせしめて、着色樹脂溶液の液滴を水系媒体中に分散させる方法等を採用することができる。また、この方法以外にもミクロ多孔体を使用し、このミクロ多孔体の細孔から着色樹脂溶液（分散相）を水系媒体（連続相）中に分散させてO/W型エマルジョンを形成させてもよい。

【0033】また、安定したO/W型エマルジョンを形成するために、O/W型エマルジョンにおける着色樹脂溶液の体積（V<sub>p</sub>）と水系媒体の体積（V<sub>w</sub>）との比

（V<sub>p</sub>/V<sub>w</sub>）が、 $V_p/V_w \leq 1$ 、好ましくは $0.3 \leq V_p/V_w \leq 0.7$ とすることが望ましい。

【0034】O/W型エマルジョンを形成するために使用する水系媒体としては、水や、水にエマルジョンを破壊しない程度の水溶性有機溶剤を含んだもの、例えば、水/メタノール混液（重量比50/50～100/0）、水/エタノール混液（重量比50/50～100/0）、水/アセトン混液（50/50～100/0）、水/メチルエチルケトン混液（重量比70/30～100/0）などが使用可能である。

【0035】このような水系媒体には適当な分散安定剤を添加することが好ましい。例えばポリビニールアルコール、ゼラチン、アラビアゴム、メチルセルロース、エチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩、ドデシルベンゼン硫酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、磷酸カルシウム、磷酸マグネシウム、磷酸アルミニウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、ベントナイト等が挙げられ、これらの分散安定剤は0.05～3重量%使用できる。

【0036】液滴の分散安定性を向上させるため、分散安定剤とともに分散安定補助剤を用いてもよい。分散安定補助剤としては、サポニンなどの天然界面活性剤、アルキレンオキシド系、グリセリン系、グリシドール系などのノニオン系界面活性剤、カルボン酸、スルホン酸、リン酸、硫酸エステル基、リン酸エステル基等の酸性基を含むアニオン系界面活性剤などが挙げられる。特に、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムやラウリル硫酸ナトリウムなどのアニオン系界面活性剤が好ましい。

【0037】乳化分散造粒法においては、O/W型エマルジョンを攪拌しながら加熱して非水溶性有機溶剤を除去することにより、水系媒体中に所定の粒径の着色樹脂粒子が分散された懸濁液を得る。この後、濾過等により水系媒体を除去して着色樹脂粒子を単離し、洗浄後乾燥し、必要に応じて分級処理を行いトナー粒子を得ることができる。またこの他にもO/W型エマルジョンを乾燥雰囲気中に噴霧し、液滴中の非水溶性有機溶媒を完全に除去して着色樹脂微粒子を形成し合わせて水系媒体を蒸

発除去する方法を用いてもよい。なお、分散安定剤として磷酸カルシウム等のように水に不溶のものを用いた場合には、塩酸等の酸によって溶解させて除去すればよい。このように乳化分散造粒法によって製造されたトナー粒子は、従来の混練・粉碎法によって製造されたトナー粒子と比較して、通常球状形状となっているが、さらに所望の平均円形度および円形度標準偏差を達成すべく表面改質処理に供されてもよい。

【0038】上記のような方法によって製造されるトナー粒子中のバインダー樹脂としては、特に限定されるものではなく、例えばスチレン系樹脂、アクリル系樹脂、スチレン-アクリル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、エポキシ系樹脂およびその他の公知の樹脂を単独あるいは混合して使用することができ、その用途に応じて好ましいものを適宜選択して使用すればよい。例えば、カラートナーを調製する場合にはポリエステル系樹脂を、黒色トナーを調製する場合にはポリエステル系樹脂、スチレン-アクリル系樹脂ならびにこれらを併用して使用することが好ましい。本発明においてカラートナーおよびブラックトナー、いずれにも有用なポリエステル系樹脂は、上記の中抜け、飛び散りおよびカブリ等の画像特性、トナーの転写性、OHP透光性を含めた定着性、クリーニング性および耐久性の観点からも最も好ましい。

【0039】前記のような混練・粉碎法や乳化分散造粒法には、懸濁重合法などに比べて使用可能な樹脂の種類が多いという特徴がある。即ち、懸濁重合法においては、重合可能なモノマーがビニル系モノマーに限定されるため得られる樹脂もビニル系の樹脂に限定されてしまうが、混練・粉碎法では熱可塑性を有する樹脂であれば使用可能であり、乳化分散造粒法では非水溶性有機溶剤にある程度溶解可能な樹脂であれば使用可能であり、ビニル系の樹脂のみならず例えば懸濁重合法では製造できないポリエステルやエポキシ樹脂等も使用可能である。

【0040】本発明において、好ましいポリエステル樹脂はアルコール成分としてビスフェノールAアルキレンオキシド付加物を主成分として使用し、酸成分としてフタル酸系ジカルボン酸類あるいはフタル酸系ジカルボン酸類と脂肪族ジカルボン酸類を使用して重縮合反応により合成されたものである。

【0041】ビスフェノールAアルキレンオキシド付加物としては、ビスフェノールAプロピレンオキシド付加物、ビスフェノールAエチレンオキシド付加物が好適であり、これらを混合して用いることが好ましい。

【0042】また、アルコール成分としてビスフェノールAアルキレンオキシド付加物とともに下記ジオールや多価アルコールを若干使用してもよい。このようなアルコール成分としては、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコー

ル、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール等のジオール類、ソルビトール、1,2,3,6-ヘキサントール、1,4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、1,2,4-ブタントリオール、1,2,5-ペンタントリオール、グリセロール、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1,2,4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1,3,5-トリヒドロキシメチルベンゼン等が挙げられる。

【0043】フタル酸系ジカルボン酸類としては、テレフタル酸、イソフタル酸等のフタル酸系ジカルボン酸、その酸無水物またはその低級アルキルエステル等を使用することができる。

【0044】また、フタル酸系ジカルボン酸類とともに使用可能な脂肪族ジカルボン酸類としては、フマル酸、マレイン酸、コハク酸、炭素数4~18のアルキルまたはアルケニルコハク酸等の脂肪族ジカルボン酸、その酸無水物またはその低級アルキルエステル等が挙げられる。

【0045】また、着色剤のバインダー樹脂中での分散性を向上させるために、バインダー樹脂は1.0~30.0KOHmg/g、好ましくは1.0~25.0KOHmg/g、より好ましくは2.0~20.0KOHmg/gの酸価を有することが望ましい。これは酸価が1.0KOHmg/gより小さいと分散性向上の効果が小さくなり、30.0KOHmg/gより大きくなると環境変動による帯電量の変化が大きくなるためである。

【0046】バインダー樹脂の酸価を調整するために、トリメリット酸等の多価カルボン酸等を、トナーの透光性等を損なわない範囲で少量使用してもよい。このような多価カルボン酸成分としては、例えば、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸(トリメリット酸)、1,2,5-ベンゼントリカルボン酸、2,5,7-ナフタレントリカルボン酸、1,2,4-ナフタレントリカルボン酸、1,2,4-ブタントリカルボン酸、1,2,5-ヘキサントリカルボン酸、1,3-ジカルボキシル-2-メチル-2-メチレンカルボキシプロパン、1,2,4-シクロヘキサントリカルボン酸、テトラ(メチレンカルボキシル)メタン、1,2,7,8-オクタンテトラカルボン酸、ピロメリット酸、これらの無水物、低級アルキルエステル等を挙げることができる。

【0047】本発明におけるカラートナー粒子に用いられるバインダー樹脂は、ガラス転移点が50~75℃、好ましくは55~70℃、軟化点が80~120℃、好ましくは90~118℃、数平均分子量が2000~12000、好ましくは2500~5500、重量平均分子量/数平均分子量が2~8、好ましくは3~7のものである。ガラス転移点が低くなるとトナーの耐熱保管性が低下し、また高くなると透光性や混色性が低下する。数平均分子量が小さくなると画像を折り曲げた際にトナ

ーが剥離し易くなり、大きくなると定着強度が低下する。また重量平均分子量/数平均分子量が小さくなると光沢度が高くなりすぎ、大きくなると透光性が低下する。

【0048】また、オイルレス定着用トナーを目的とするときは、ガラス転移点50~75℃、軟化点80~160℃、数平均分子量1000~10000および重量平均分子量/数平均分子量が30~100である樹脂を使用するのがよい。

【0049】また、本発明においてはトナー粒子を懸濁重合法により製造することもできる。バインダー樹脂を形成し得る重合性モノマー、重合開始剤、着色剤およびその他所望の添加剤を成分とする重合組成物を、水または水と水溶性有機溶剤との混合媒体(水系媒体)中に懸濁し、重合することにより造粒を行い、その後上記媒体を除去し、乾燥させることによってトナー粒子を製造する。水系媒体としては上記の乳化分散造粒法において使用される水系媒体と同様のものを使用することができる。本発明において、ブラックトナーは当該懸濁重合法によって製造されることが好ましい。小粒径で球状トナーを作る方法として、懸濁重合法で作ることが有利なためである。

【0050】懸濁重合法に用いられる重合性モノマーの例としては次のものが挙げられ、これらは単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。スチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、α-メチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-フェニルスチレン、o-クロルスチレン、m-クロルスチレン、p-クロルスチレン等のスチレン系モノマー;アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸ステアрил、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸n-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアрил等のアクリル酸あるいはメタクリル酸系モノマー;エチレン、プロピレン、ブチレン、塩化ビニル、酢酸ビニル、アクリロニトリル。

【0051】上記重合性モノマーを懸濁重合して、得られた着色球状微粒子を、温水処理する事により分散剤ならびに界面活性剤等のコンタミ成分を除去することができる。ここで温水処理とは30℃~70℃の温水により洗浄することである。

【0052】また、黒トナーにおいては架橋剤を用いてゲル化成分を含有させてもよい。架橋剤としては、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタリン、これらの誘導体等の芳香族ジビニル化合物、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリ



レート、トリエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、アリルメタクリレート、t-ブチルアミノエチルメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブタンジオールジメタクリレート等のごときジエチレン性不飽和カルボン酸エステル、N, N-ジビニルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルサルファイド、ジビニルスルホン酸の全てのジビニル化合物および3個以上のビニル基を有する化合物が挙げられる。更に、ポリブタジエン、ポリイソプレン、不飽和ポリエステル、クロロ

【0053】このように懸濁重合法によって製造されたトナー粒子は、混練・粉碎法によって製造されたトナー粒子と比較して、通常、通常、球状形状となっているが、さらに、所望の平均円形度および円形度標準偏差を達成すべく表面改質処理に供されてもよい。

【0054】以上のような公知の様々な方法によって製造される本発明のフルカラートナーに使用される着色剤としては、マゼンタ色、シアン色、イエロー色、ブラック色等の各種の公知の着色剤を使用することができる。マゼンタ着色剤としては、例えばC. I. ピグメントレッド1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、21、22、23、30、31、32、37、38、39、40、41、48、49、50、51、52、53、54、55、57、58、60、63、64、68、81、83、87、88、89、90、112、114、122、123、163、184、202、206、207、209等のマゼンタ顔料や、C. I. ソルベントレッド1、3、8、23、24、25、27、30、49、81、82、83、84、100、109、121、C. I. ディスパーズレッド9、C. I. ベーシックレッド1、2、9、12、13、14、15、17、18、22、23、24、27、29、32、34、35、36、37、38、39、40等のマゼンタ染料等を用いることができる。

【0055】また、シアン着色剤としては、例えば、C. I. ピグメントブルー2、3、15、16、17等のシアン顔料等を用いることができる。また、イエロー着色剤としては、例えば、C. I. ピグメントイエロー1、2、3、4、5、6、7、10、11、12、13、14、15、16、17、23、65、73、83、180、185、C. I. バットイエロー1、3、20等のイエロー顔料や、C. I. ソルベントイエロー79、162等のイエロー染料等を用いることができる。

【0056】ブラック着色剤としては、例えば、カーボンブラック、チタンブラック、活性炭等に加えてマグネタイト、鉄、フェライトの磁性粒子を単独または組み合わせて使用することができる。文字等の線図画像の再現

を目的とする場合、光沢性（艶性）がないものが好まれることが多く、写真画等のような各色の濃淡のある画像の再現を目的とする場合は光沢性（艶性）があるものが好まれることが多い。

【0057】着色剤として顔料を使用する場合は、トナー粒子中での分散性を向上させる目的で、当該着色剤を少量のバインダー樹脂とともに溶融・混練し、粉碎して、予め、着色剤をバインダー樹脂中に分散させたマスターバッチの形態で使用することが好ましい。マスターバッチ製造時の樹脂と着色剤の添加重量比は80：20～50：50が適当である。

【0058】これら着色剤の使用量は従来と同様の値を適用することができ、通常、バインダー樹脂100重量部に対して、カラートナーの場合は2～8重量部、好ましくは2～5重量部、ブラックトナーの場合は4～15重量部、好ましくは5～12重量部添加される。なお、着色剤をマスターバッチ形態で使用する場合は、マスターバッチ中の樹脂成分を加えたバインダー樹脂100重量部に対する着色剤含有量が上記範囲内になるよう使用すればよい。

【0059】なお、着色剤としてカーボンブラックを用いる場合は、トナー粒子中でのカーボンブラックの分散性を向上させることを目的として、例えば、カーボンブラックと樹脂（重合体）をグラフト重合させたカーボンブラックグラフト重合体を使用する方法、樹脂成分の存在下で湿式粉碎することにより分散粒子を小さくしたカーボンブラックを使用する方法、樹脂成分に対して高濃度のカーボンブラックを添加して溶融混練することにより分散粒径を小さくしたマスターバッチ処理カーボンブラックを使用する方法等を採用することができる。これらの手法の中でもカーボンブラックグラフト重合体を使用することがカーボンブラックの分散均一性の観点から最も好ましい。

【0060】カーボンブラックグラフト重合体を得るためには、カーボンブラック表面の官能基（例えば、-OH、-COOH、>C=O等）の反応性を利用する。カーボンブラックと反応しうる重合体としては、カーボンブラック表面に存在する官能基と容易に反応し得る反応性基を有する重合体であれば特に制限されることなく使用できる。カーボンブラックの表面に存在する官能基と容易に反応しうる反応性基としては、例えば、アジリジン基、オキサゾリン基、N-ヒドロキシアルキルアミド基、エポキシ基、チオエポキシ基、イソシアネート基、ビニル基、珪素系加水分解性基およびアミノ基等を挙げることができる。

【0061】前記のごときカーボンブラックとの反応性を有する重合体としては、該反応性基を分子内に少なくとも1個有するビニル重合体、ポリエステル、ポリエーテル等を挙げることができる。反応性を有する重合体の分子量については特に制限はされないが、カーボンブラ

ックに対する顕著な処理効果やカーボンブラックとの反応時の作業性の面で数平均分子量が 5 0 0 ~ 1, 0 0 0, 0 0 0 の範囲とするのが好ましく、より好ましくは 1, 0 0 0 ~ 5 0 0, 0 0 0、最も好ましくは 2, 0 0 0 ~ 1 0 0, 0 0 0 の範囲である。該反応性基は、平均して 1 分子中に少なくとも 1 個を有していなければならないが、該反応性基の量が多量となるほどカーボンブラックグラフト重合体の他の物質への分散性が悪くなるので、平均して 1 分子中に 1 ~ 5 とするのが好ましく、より好ましくは 1 ~ 2 個、最も好ましくは 1 個である。

【0 0 6 2】このようなカーボンブラックとの反応性を有する重合体を得るには、例えば前記の反応性基を分子内に有する重合性モノマーを必要によりその他の重合性モノマーと公知の手順にしたがって重合する方法や前記反応性基を分子内に有する化合物と該化合物と反応しうる基を有する重合体とを反応する方法を適宜採用することができる。本発明においては、カーボンブラックの表面に存在する官能基との反応性の面で、アジリジン基、オキサゾリン基、N-ヒドロキシアシルアミド基、エポキシ基、チオエポキシ基およびイソシアネート基から選ばれる 1 種および 2 種以上を反応基として有する重合体を用いるのが好ましく、より好ましくはアジリジン基、オキサゾリン基およびエポキシ基から選ばれる 1 種または 2 種以上を反応基として有する重合体であり、最も好ましくはアジリジン基およびオキサゾリン基よりなる群から選ばれた少なくとも 1 種の反応性基を有する重合体である。更に、トナー粒子を上記の懸濁重合法により製造する場合、カーボンブラックグラフト重合体を重合性モノマー中へ分散させる際の親和性も考慮して、これら反応性基を有するビニル系重合体を用いるのが特に好ましい。

【0 0 6 3】カーボンブラックと反応性を有する重合体とカーボンブラックとをグラフト重合させるに際しては、調製された溶媒中の上記重合体 1 0 0 重量部にカーボンブラック 5 ~ 5 0 0 重量部を添加し、8 0 ~ 2 0 0 ℃で攪拌しながら保持することによって容易に得ることができる。

【0 0 6 4】このようにして得られるカーボンブラックグラフト重合体は、上記の混練・粉碎法、乳化分散造粒法、懸濁重合法等、様々なトナー粒子の製造方法においても使用することができるが、好ましくは懸濁重合法によりトナー粒子を製造する場合において特に有効である。カーボンブラックグラフト重合体の使用量としては、カーボンブラックグラフト重合体に含まれるカーボンブラックの含有量が前述の着色剤の使用量範囲になるよう使用されれば特に問題ないが、本発明においてはバインダー樹脂 1 0 0 重量部に対して 4 ~ 1 5 重量部が好適である。4 重量部より少ない場合には十分な着色力を得ることができず、1 5 重量部より多い場合にはカーボンブラックをトナー中に安定して取り込めなくなり、ト

ナーの帯電性が不安定になるので好ましくない。このようにカーボンブラックグラフト重合体を用いると、トナー中でのカーボンブラックの分散性が向上しているために 1 0 ~ 2 0 重量部とカーボンブラックを高濃度に添加した場合でも使用可能であり、トナー粒子の着色力を向上させることができ、所定の画像濃度を得る場合に必要なトナー量を低減することができる。

【0 0 6 5】本発明のトナー粒子には上記着色剤以外に、荷電制御剤、オフセット防止剤等の所望の添加剤を添加してもよい。

【0 0 6 6】荷電制御剤としては、サリチル酸亜鉛錯体等およびその他の公知の荷電制御剤が使用可能であり、使用目的に応じてその種類を選択すればよい。カラー画像複写用としては無色、白色あるいは薄い黄色の荷電制御剤を使用することが好ましい。黒色複写用としては特に制限されない。荷電制御剤の使用量は使用目的に応じてその量を適宜設定すればよいが通常、バインダー樹脂 1 0 0 重量部に対して 0. 1 ~ 1 0 重量部、好ましくは 0. 5 ~ 5. 0 重量部の範囲で使用される。

【0 0 6 7】また、オフセット防止剤としても特に限定されるものではなく、例えばポリエチレンワックス、酸化型ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、酸化型ポリプロピレンワックス、カルナバワックス、サゾールワックス、ライスワックス、キャンデリラワックス、ホホバ油ワックス、蜜ろうワックス等が使用可能である。これは耐オフセット性を向上させるだけでなく、静電潜像を現像するための現像装置（1 次転写時）におけるトナー規制ブレードや現像スリーブ等に対するトナーの固着の問題を低減させることができる。特に、酸価が 0. 5 ~ 3 0 K O H m g / g のワックスを用いることが上記酸価を有するバインダー樹脂に対する分散性の観点から好ましい。このようなワックスの添加量は、バインダー樹脂 1 0 0 重量部に対して 0. 5 ~ 5 重量部、好ましくは 1 ~ 3 重量部が好ましい。

【0 0 6 8】本発明のフルカラートナーにおいては、上記のようなバインダー樹脂、着色剤、ならびに荷電制御剤およびオフセット防止剤等の所望の添加剤を含むトナー粒子にそれぞれ、流動性の向上のために、流動化剤を外添することが好ましい。流動化剤としては、炭化ケイ素、炭化ホウ素、炭化チタン、炭化ジルコニウム、炭化ハフニウム、炭化バナジウム、炭化タンタル、炭化ニオブ、炭化タングステン、炭化クロム、炭化モリブデン、炭化カルシウム、ダイヤモンドカーボンラクトム等の各種炭化物、窒化ホウ素、窒化チタン、窒化ジルコニウム等の各種窒化物、ホウ化ジルコニウム等のホウ化物、酸化鉄、酸化クロム、酸化チタン、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化銅、酸化アルミニウム、シリカ、コロイダルシリカ、チタン酸ストロンチウム、チタン酸マグネシウム等の各種酸化物、二硫化モリブデン等の硫化物、フッ化マグネシウム、フッ化炭素等のフ

ッ化物、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム等の各種金属石鹸、滑石、ベントナイト等の各種非磁性無機微粒子を、単独あるいは、組み合わせて用いることができる。

【0069】また、これらの微粒子は、シラン系カップリング剤、チタネート系カップリング剤、シリコン系オイル、シリコンワニス等の従来から使用されている疎水化剤、さらにはフッ素系シランカップリング剤またはフッ素系シリコンオイル、さらにアミノ基／第4級アンモニウム塩含有カップリング剤、変性シリコンオイル等の処理剤で公知の方法により表面処理されていることが好ましい。

【0070】なお、トナー耐久性帯電の安定化の観点からは流動化剤は粒径の異なる2種類以上の流動化剤を使用することが好ましい。また、必要粒径領域で分布を有する流動化剤を使用することがさらに好ましい。すなわち、比較的粒径の小さな粒子（例えば、BET比表面積 $130\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の疎水性シリカ）等を追加することによりトナーの流動性を向上させ（ゆるみ見掛け比重等の物性制御）、また比較的粒径の大きな粒子（例えば、BET比表面積が $130\text{ m}^2/\text{g}$ 未満の疎水性シリカ、酸化チタン、酸化亜鉛、チタン酸ストロンチウム）等を追加することによりトナー粒子同士の凝集性（かため見掛け比重等の物性制御）を制御することができる。特に耐久性を向上させるために、大径の粒子を追加する事が好ましい。このような流動化剤を使用することにより、トナーの流動性を初期から耐久時にわたって安定的に維持することができる。

【0071】これら流動化剤の添加量としてはトナー粒子100重量部に対して0.6～5重量部、好ましくは0.8～4重量部が適当である。当該添加量が0.6重量部より少ないと所望の転写性能や耐久性が確保できず、5重量部を越えると流動化剤がトナー表面上で保持しきれなくなり、トナー粒子から遊離した材料が帯電不良等の副作用を引き起こす。なお、流動化剤として2種類以上使用する場合は、それらの合計添加量が上記範囲内になるよう添加すればよい。また、上述のようにトナー粒子形状をバラツキなく制御する目的で形状制御を行う前に流動化剤を添加した場合は、流動化剤の総合添加量が上記範囲内になる添加されればよい。

【0072】また、クリーニング性の向上を図るためにチタン酸ストロンチウム、チタン酸マグネシウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム等の上記流動化剤、および／または以下のクリーニング助剤を使用することが好ましい。

【0073】クリーニング助剤としては、乳化重合法、ソープフリー乳化重合法、非水分散重合法等の湿式重合法、気相法等により造粒した、スチレン系、（メタ）ア

クリル系、ベンゾグアナミン、メラミン、テフロン、シリコン、ポリエチレン、ポリプロピレン等の各種有機微粒子を用いることができる。

【0074】以上のようにして得られる本発明のフルカラートナーは、像担持体上に形成されたトナー像の中間転写体上への押圧転写を各色毎に重ねて行った後、中間転写体上に転写されたトナー像を記録部材上に押圧転写することを含むフルカラー画像形成方法において有効に使用される。すなわち、本発明の上記トナーを用いたフルカラー画像形成方法においては1次および2次転写時にトナー画像の中抜けやトナーの飛び散りが起こらず、フルカラー複写画像に画像カブリが発生せず、転写性に優れているといえる。また、本発明において使用されるブラックトナーは、バラツキを含めた形状、粒径および帯電性に優れているため、潜像に忠実に画像を再現することから、フルカラーおよびモノクロの兼用複写機をモノクロバージョンで使用する際にも高画質のモノクロ画像を提供することができる。

【0075】上記のフルカラートナーを用いたフルカラー画像形成方法を、以下の図2に示す公知のフルカラー画像形成装置を用いて説明する。なお、以下のフルカラー画像形成装置においては、像担持体として感光体が、中間転写体として無端状の中間転写ベルトが、記録部材としてシート状記録紙が使用されている。

【0076】図2において、フルカラー画像形成装置は、概略、矢印a方向に回転駆動される感光体ドラム10と、レーザ走査光学系20と、フルカラー現像装置30と、矢印b方向に回転駆動される無端状の中間転写ベルト40と、給紙部60とで構成されている。感光体ドラム10の周囲には、さらに、感光体ドラム10の表面を所定の電位に帯電させる帯電ブラシ11、および感光体ドラム10上に残留したトナーを除去するクリーナーブレード12aを備えたクリーナー12が設置されている。

【0077】レーザ走査光学系20はレーザダイオード、ポリゴンミラー、fθ光学素子を内蔵した周知のもので、その制御部にはC（シアン）、M（マゼンタ）、Y（イエロー）、Bk（ブラック）ごとの印字データがホストコンピュータから転送される。レーザ走査光学系20は各色ごとの印字データを順次レーザビームとして出力し、感光体ドラム10上を走査露光する。これにより、感光体ドラム10上に各色ごとの静電潜像が順次形成される。

【0078】フルカラー現像装置30はY、M、C、Bkの非磁性トナーからなる一成分系トナーを収容した4つの色別現像装置31Y、31M、31C、31Bkを一体化したもので、支軸81を支点として時計回り方向に回転可能である。各現像装置は現像スリーブ32、トナー規制ブレード34を備えている。現像スリーブ32の回転により搬送されるトナーは、ブレード34と現像



スリーブ 3 2 との圧接部（間隙）を通過させることにより帯電される。

【0 0 7 9】イエロートナー、マゼンタトナー、シアントナーおよびブラックトナー、それぞれを収容させる現像装置の設置位置については、当該フルカラー画像形成装置が文字等の線図画像の複写を目的としたものか、あるいは写真画等のような各色の濃淡のある画像の複写を目的としたものかによって異なるが、例えば、文字等の線図画像の複写を目的とする場合には、ブラックトナーとして光沢性（艶性）を有しないものを使用するとき、当該ブラックトナー層がフルカラー複写画像上において最上位に形成されると違和感が生じるため、フルカラー複写画像上、最上位にブラックトナー層が形成されないようブラックトナーを現像装置に装填させることが好ましい。この場合において、最も好ましくは、ブラックトナーは複写画像上において当該ブラックトナー層が最下位に形成されるべく、1 次転写時においては中間転写体上にブラックトナー層が最上位に形成されるよう装填される。このとき、イエロートナー、マゼンタトナーおよびシアントナー（カラートナー）には、1 次転写におけるそれぞれの層の形成順序が 1 ～ 3 番目のいずれかになるよう任意に現像装置に装填されればよい。

【0 0 8 0】一方、フルカラー画像形成装置が写真画等のような各色の濃淡のある画像の複写を目的とする場合には、ブラックトナーとしては光沢性（艶性）を有するものが使用され、当該ブラックトナー層は複写画像上において最上位に形成されても他のカラートナー層との違和感は生じない。

【0 0 8 1】中間転写ベルト 4 0 は支持ローラ 4 1、4 2 およびテンションローラ 4 3、4 4 に無端状に張り渡され感光体ドラム 1 0 と同期して矢印 b 方向に回転駆動される。中間転写ベルト 4 0 の側部には図示しない突起が設けられ、この突起をマイクロスイッチ 4 5 が検出することにより、露光、現像、転写等の作像処理が制御される。中間転写ベルト 4 0 は回転自在な 1 次転写ローラ 4 6 に押圧されて感光体ドラム 1 0 に接触している。この接触部が 1 次転写部 T<sub>1</sub> である。また、中間転写ベルト 4 0 は支持ローラ 4 2 に支持された部分で回転自在な 2 次転写ローラ 4 7 が接触している。この接触部が 2 次転写部 T<sub>2</sub> である。

【0 0 8 2】さらに、前記現像装置 3 0 と中間転写ベルト 4 0 の間のスペースにはクリーナー 5 0 が設置されている。クリーナー 5 0 は中間転写ベルト 4 0 上の残留トナーを除去するためのブレード 5 1 を有している。このブレード 5 1 及び前記 2 次転写ローラ 4 7 は中間転写ベルト 4 0 に対して接離可能である。

【0 0 8 3】給紙部 6 0 は、画像形成装置本体 1 の正面側に開放可能な給紙トレイ 6 1 と、給紙ローラ 6 2 と、タイミングローラ 6 3 とから構成されている。記録シート S は給紙トレイ 6 1 上に積載され、給紙ローラ 6 2 の

回転によって 1 枚ずつ図中右方へ給紙され、タイミングローラ 6 3 で中間転写ベルト 4 0 上に形成された画像と同期をとって 2 次転写部へ送り出される。記録シートの水平搬送路 6 5 は前記給紙部を含んでエアーサクシオンベルト 6 6 等で構成され、定着器 7 0 からは搬送ローラ 7 2、7 3、7 4 を備えた垂直搬送路 7 1 が設けられている。記録シート S はこの垂直搬送路 7 1 から画像形成装置本体 1 の上面へ排出される。

【0 0 8 4】ここで、上記フルカラー画像形成装置のプリント動作について説明する。プリント動作が開始されると、感光体ドラム 1 0 および中間転写ベルト 4 0 が同じ周速度で回転駆動され、感光体ドラム 1 0 は帯電ブラシ 1 1 によって所定の電位に帯電される。

【0 0 8 5】続いてレーザ走査光学系 2 0 によってイエロー画像の露光が行われ、感光体ドラム 1 0 上にイエロー画像の静電潜像が形成される。この静電潜像は直ちに現像装置 3 1 Y で現像されると共に、トナー画像は 1 次転写部で中間転写ベルト 4 0 上に転写される。1 次転写終了直後に現像装置 3 1 M が現像部 D へ切り換えられ、続いてマゼンタ画像の露光、現像、1 次転写が行われる。さらに、現像装置 3 1 C への切り換え、シアン画像の露光、現像、1 次転写が行われる。さらに、現像装置 3 1 B k への切り換え、ブラック画像の露光、現像、1 次転写が行われ、1 次転写ごとに中間転写ベルト 4 0 上にはトナー画像が重ねられていく。

【0 0 8 6】最終の 1 次転写が終了すると、記録シート S が 2 次転写部へ送り込まれ、中間転写ベルト 4 0 上に形成されたフルカラートナー画像が記録シート S 上に転写される。この 2 次転写が終了すると、記録シート S はベルト型接触加熱定着器 7 0 へ搬送され、フルカラートナー画像が記録シート S 上に定着されてプリンタ本体 1 の上面に排出される。

【0 0 8 7】本発明のフルカラートナーは、現像装置が上記のようにトナー規制ブレードと現像スリーブとの圧接部を通過させることによりトナーの帯電が行われる 1 成分現像方式を採用していても、またはキャリアとの摩擦によりトナーの帯電が行われる 2 成分現像方式を採用していても有効に使用され得る。一般に、トナー粒子にかかるストレスは 2 成分現像方式より 1 成分現像方式の方が大きいので、1 成分現像方式で使用するトナーは 2 成分現像方式で使用するトナー以上に耐ストレス性に優れた特性が要求される。本発明のトナーは上述のごとく、いずれの現像方式においても有効に使用され得るため、本発明のトナーは特に 1 成分現像方式での使用により有効である。

【0 0 8 8】なお、本発明のフルカラートナーは、像担持体表面上の残留トナーを除去するブラシクリーニング装置を有するフルカラー画像形成装置において使用されることが特に好ましい。以下、ブラシクリーニング装置の一例を示す図 3 を用いて説明する。なお、像担持体

(感光体ドラム) 2 0 1 の表面を摺擦するブラシ部材 2 1 1 として、導電性のブラシ 2 1 1 a が設けられたものを用い、このブラシ部材 2 1 1 を像担持体 2 0 1 と逆方向に回転させ、このブラシ部材 2 1 1 に設けられた上記のブラシ 2 1 1 a によって像担持体 2 0 1 の表面を摺擦すると共に、このブラシ部材 2 1 1 に電源 2 1 2 からトナー 2 0 2 の帯電極性と逆極性になったトナー回収用のバイアス電圧を印加し、像担持体 2 0 1 の表面に残留しているトナー 2 0 2 を、このブラシ部材 2 1 1 のブラシ 2 1 1 a に回収するようになっている。

【0 0 8 9】このため、像担持体 2 0 1 の表面に残留するトナー 2 0 2 が小粒径のものであっても、このブラシ部材 2 1 1 によってトナー 2 0 2 が像担持体 2 0 1 の表面から確実に除去されるようになっている。そして、このようにブラシ部材 2 1 1 にトナー 2 0 2 を回収させた後は、上記のように回転するブラシ部材 2 1 1 のブラシ 2 1 1 a をはたき棒 2 1 3 に当てて、ブラシ 2 1 1 a に回収されたトナー 2 0 2 をこのブラシ 2 1 1 a 内からたたき出すようにする。

【0 0 9 0】また、このようにして回収したトナー 2 0 2 をブラシ 2 1 1 a からたたき出した後は、さらにこのブラシ 2 1 1 a に付着しているトナー 2 0 2 を、回収ローラー 2 1 4 に回収させるようにする。ここで、ブラシ 2 1 1 a に付着しているトナー 2 0 2 を回収ローラー 2 1 4 に回収させるにあたっては、従来と同様に、回転するブラシ部材 2 1 1 のブラシ 2 1 1 a を、回転する回収ローラー 2 1 4 の周面に接触させると共に、電源 2 1 5 からこの回収ローラー 2 1 4 に、ブラシ部材 2 1 1 に印加させたバイアス電圧より高いトナー回収用のバイアス電圧を印加させ、ブラシ 2 1 1 a からたたき出されずに残っているトナー 2 0 2 をこの回収ローラー 2 1 4 の周面に回収させるようにする。

【0 0 9 1】次いで、このようにトナー 2 0 2 を回収した回収ローラー 2 1 4 の周面に、掻き取り部材 2 1 6 をスプリング等の付勢手段 2 1 7 によって圧接させ、回収ローラー 2 1 4 の周面に回収されたトナー 2 0 2 を、この掻き取り部材 2 1 6 によって回収ローラー 2 1 4 の周面から掻き取り、このように掻き取ったトナー 2 0 2 をトナー搬送コイル 2 1 8 によって搬送させるようにする。そして、このクリーニング装置においては、上記のようにブラシ 2 1 1 a に付着しているトナー 2 0 2 を回収ローラー 2 1 4 に回収させるにあたり、この回収ローラー 2 1 4 の周面に、クリーニング剤供給手段によってクリーニング剤 2 2 1 を供給するようにする。

【0 0 9 2】ここで、回収ローラー 2 1 4 の周面にクリーニング剤 2 2 1 を供給するにあたっては、この回収ローラー 2 1 4 のブラシ部材 2 1 1 と反対側で、上記掻き取り部材 2 1 6 上において、クリーニング剤 2 2 1 が回収ローラー 2 1 4 の周面に接するようにして、クリーニング剤 2 2 1 を収容させると共に、ゴム製の規制ブレード 2 2 2 を上記回収ローラー 2 1 4 の周面に圧接させ、この規制ブレード 2 2 2 によって回収ローラー 2 1 4 の周面に供給されるクリーニング剤 2 2 1 の量を調整すると共に、クリーニング剤 2 2 1 を回収ローラー 2 1 4 の周面に薄くかつ均一に供給するようにする。このように回収ローラー 2 1 4 の周面にクリーニング剤 2 2 1 を供給することにより、回収ローラー 2 1 4 に回収されたトナー 2 0 2 が、上記の掻き取り部材 2 1 6 によって回収ローラー 2 1 4 の周面から簡単に掻き取られるようになり、回収ローラー 2 1 4 の周面にトナー 2 0 2 が蓄積するのを防止することができる。

【0 0 9 3】このため、上記のようにブラシ 2 1 1 a に付着したトナー 2 0 2 がこの回収ローラー 2 1 4 によって長期にわたって安定して回収されるようになり、ブラシ 2 1 1 a に付着したトナー 2 0 2 が次第にブラシ 2 1 1 a 内に蓄積されて、ブラシ部材 2 1 1 によるトナー 2 0 2 の回収力が低下するということがなく、像担持体 2 0 1 の表面に残留するトナー 2 0 2 の除去も長期にわたって安定して行われるようになる。

【0 0 9 4】なお、この装置においては、回収ローラー 2 1 4 の周面にクリーニング剤 2 2 1 の供給するにあたり、この回収ローラー 2 1 4 の周面にゴム製の規制ブレード 2 2 2 を圧接させて、回収ローラー 2 1 4 の周面に供給されるクリーニング剤 2 2 1 の量を調整するようにしているが、上記のゴム製の規制ブレード 2 2 2 にかえて、金属製の規制ブレードを用いるようにしたり、スポンジ等で構成された規制部材を回収ローラー 2 1 4 の周面に圧接させ、回収ローラー 2 1 4 の周面に供給されるクリーニング剤 2 2 1 の量を調整することも可能である。

【0 0 9 5】以下の実施例では、上記のフルカラー画像形成装置の構成を有する装置を、感光体表面電位 - 5 5 0 V、現像バイアス電圧 - 2 0 0 V、1 次転写バイアス電圧 9 0 0 V、2 次転写バイアス電圧 5 0 0 V を基準にして、記録シート上のベタ画像部のトナー付着量が 0、7 m g / c m<sup>2</sup> となる設定条件で、かつ定着温度 1 6 0 ℃ の条件で使用した。本発明を、以下の実施例によりさらに詳しく説明する。実施例中、特記しない限り「部」は「重量部」を意味するものとする。

【0 0 9 6】  
【実施例】(ポリエステル樹脂 A の製造) ポリオキシプロピレン (2, 2) - 2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロパン (以下「PO」という) 4. 0 モル、ポリオキシエチレン (2, 0) - 2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロパン (以下「EO」という) 6. 0 モル、テレフタル酸 (以下「TPA」という) 9. 0 モルおよび触媒としてジブチル錫オキシドをガラス製の 4 つ口フラスコに入れ、温度計、ステンレス製攪拌棒、流下式コンデンサー、および窒素導入管を取り付け、マントルヒーター中で窒素気流下で攪拌加熱しな

10

20

30

40

50

がら、反応させるようにした。そして、この反応の進行は、酸価を測定することにより追跡した。所定の酸価に達した時点でそれぞれ反応を終了させて室温まで冷却し、ポリエステル樹脂Aを得た。ポリエステル樹脂Aの物性を以下に示す。数平均分子量(Mn) : 3, 300、重量平均分子量(Mw) / 数平均分子量(Mn) : 4. 2、ガラス転移点(Tg) : 68. 5℃、軟化点(Tm) : 110. 3℃、酸価 : 3. 3mg KOH / g、OH価 : 28. 1mg KOH / g。

【0097】なお、軟化点については、フローテスター (CFT-500 ; 島津製作所製) を用いて測定した。樹脂を1. 0~1. 5g 秤量し、成型器を使用し、180 kg / cm<sup>2</sup> の加重で1分間加圧する。この加圧サンプルを下記の条件でフローテスター測定を行い、サンプルが1 / 2量流出した時の温度を軟化点温度とした。RATE TEMP (昇温速度) ; 3. 0℃ / 分、SET TEMP ; 50. 0℃、MAX TEMP ; 120. 0℃、INTERVAL ; 2. 0℃、PREHEAT ; 2. 0℃、LOAD ; 30. 0 kg f、DIE (DIA) ; 1. 0mm、DIE (LENG) ; 1. 0mm、PLUNGER ; 1. 0 cm<sup>2</sup>。

【0098】流出開始温度については、サンプルが流出し始めたときの温度とした。ガラス転移点は、示差走査熱量測定装置(DSC-200 ; セイコー電子工業社製) を用いて測定した。樹脂を約10mg 精秤し、アルミニウムパンに入れ、リファレンスとしては、アルミナをアルミニウムパンに入れたものとし、昇温温度30℃ / min. で常温から、200℃まで昇温してメルトクエンチした後、冷却し、昇温温度10℃ / min. で20~150℃の間で測定を行う。この昇温過程で、30~80℃の温度範囲におけるメインピークの吸熱ピークのショルダー値をガラス転移点とした。

【0099】酸価は秤量された試料を適当な溶媒に溶解し、フェノールフタレイン等の指示薬を使用して酸性基を中和するのに必要な水酸化カリウムのmg 数で表した。水酸価は秤量された試料を無水酢酸で処理し、得られたアセチル化物を加水分解し、遊離する酢酸を中和するのに必要な水酸化カリウムのmg 数で表した。

【0100】分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(807-IT型 ; 日本分光工業社製) を使用し、キャリア溶媒としてテトラヒドロフランを使用し、ポリスチレン換算により求めた。

【0101】(顔料マスターバッチa~cの製造) 以下のトナーの製造で使用する顔料としては、それぞれのトナーの製造で使用するポリエステル樹脂と、C. I. Pigment Yellow 180、C. I. Pigment Red 184またはC. I. Pigment Blue 15-3とを重量比で7 : 3の割合で加圧ニーダーに仕込み、120℃で1時間混練し、冷却後、ハンマーミルで粗粉碎して得られた顔料含有率30wt %の顔料マスターバッチを用いた。な

お、使用した上記いずれかの顔料によって、得られる顔料マスターバッチを順にマスターバッチa~cと呼ぶことにする。

【0102】(トナー1 (Y-1、M-1、C-1) の製造) ポリエステル樹脂A 100部、顔料マスターバッチa 15部、荷電制御剤としてサリチル酸の亜鉛錯体 (E-84 ; オリエント化学工業社製) 2. 0部、酸化型低分子量ポリプロピレン (100TS ; 三洋化成工業社製 : 軟化点140℃、酸価3. 5) 2部をヘンシェルミキサーで十分混合した後、2軸押出混練機 (PCM-30 ; 池貝鉄工社製) の排出部を取り外したものを使用して、熔融混練して得られた混練物を冷却プレスローラーで2mm厚に圧延し、冷却ベルトで冷却した後、フェザーミルで粗粉碎した。その後、イノマイザー (INM-30型 ; ホソカワミクロン社製) で平均粒径7. 5μmまで粉碎粗粉分級した後、微粉分級をロータ型分級機 (ティープレックス : タイプ100ATP ; ホソカワミクロン社製) を使用して行い、トナーY-1を得た。顔料マスターバッチbを使用したこと以外、上記のトナーY-1の製造方法と同様にして、トナーM-1を得た。顔料マスターバッチcを使用したこと以外、上記のトナーY-1の製造方法と同様にして、トナーC-1を得た。

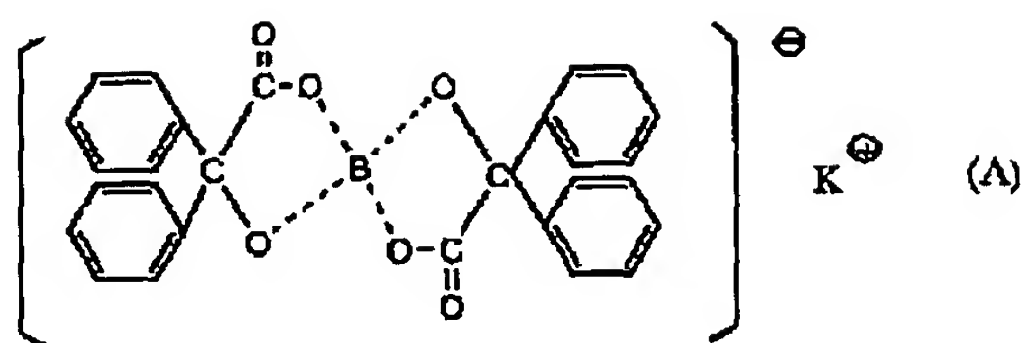
【0103】(トナー2 (Y-2、M-2、C-2) の製造) トナーY-1、M-1またはC-1それぞれ100部に対して、疎水性シリカA (TS-500 ; キャボット社製) 0. 5部および疎水性シリカB (AEROSIL 90G (日本アエロジル工業社製) をヘキサメチレンジシラザン (HMDS) で処理したもの) (BET比表面積65m<sup>2</sup> / g、pH6. 0、疎水化度95%) 1. 0部を添加し、ヘンシェルミキサーを用い周速30m / secで60秒間混合処理した。得られたトナー粒子を表面改質装置 (サーフュージングシステム ; 日本ニューマチック工業社製) により最高温度250℃、滞留時間0. 5秒、粉体分散濃度100g / m<sup>3</sup>、冷却風温度18℃、冷却水温度20℃の条件で処理することにより、トナーY-2、M-2、C-2を得た。

【0104】(トナー3 (Y-3、M-3、C-3) の製造) ポリエステル樹脂A 100部、顔料マスターバッチa 15部、下記式(A) で示されるホウ素化合物1部、酸化型低分子量ポリプロピレンワックス (100TS ; 三洋化成工業社製、軟化点140℃、酸価3. 5 KOHmg / g) 1部およびトルエン400部を超音波ホモジナイザー (出力400μA) を用いて30分間混合して溶解・分散させることにより着色樹脂溶液を調製した。

【0105】

【化1】





【0106】一方、分散安定剤として4重量%の水酸化リン酸カルシウムを含有する水溶液1000部に、ラウリル硫酸ナトリウム(和光純薬社製)0.1部を溶解させることにより水性分散液を調製した。上記の水性分散液100部をTKホモミクサー(特殊機化工業社製)により毎分4000回転で撹拌している中に、上記着色樹脂溶液50部を滴下し、着色樹脂溶液の液滴を水性分散液中に懸濁させた。この懸濁液を60℃、100mmHgの条件で5時間放置することにより、液滴からトルエンを除去し、着色樹脂微粒子を析出させた。次いで濃塩酸により水酸化リン酸カルシウムを溶解した後ろ過と水洗を繰り返して行った。この後、スラリー乾燥装置(ディスパーコート:日清エンジニアリング社製)により80℃で着色樹脂粒子の乾燥を行い、トナーY-3を得た。顔料マスターバッチbを使用したこと以外、上記のトナーY-3の製造方法と同様にして、トナーM-3を得た。顔料マスターバッチcを使用したこと以外、上記のトナーY-3の製造方法と同様にして、トナーC-3を得た。

【0107】(トナー4(Y-4、M-4、C-4)の製造)フェザーミルで粗粉碎して得られた粗粉碎物を、ジェットミル粉碎機(IDS;日本ニューマチック工業社製)で平均粒径8μmまで微粉碎した後、微粉分級をDS分級機(日本ニューマチック社製)を使用して行ったこと以外、トナーY-1の製造方法と同様にして、トナーY-4、M-4、C-4を得た。

【0108】(トナー5(Y-5、M-5、C-5)の製造)ワックスを使用しなかったこと、ポリエステルAを66.7部、顔料マスターバッチを10部用いたこと、造粒時のトルエンに対するトナー固形分(樹脂、顔料マスターバッチ、ホウ素化合物)を2/3としたこと、およびTKホモミクサーの回転数を毎分3700回転としたこと以外、トナー3の製造方法と同様にして、トナーY-5、M-5、C-5を得た。

【0109】(トナーBk-1の製造)顔料マスターバッチを用いず樹脂100重量部とカーボンブラック(モーガルL;キャボット社製)6部に変えたこと、イノマイザーによる粉碎粗粉分級条件およびロータ型分級機による分級条件を調整したこと以外、トナー1の製造方法と同様にして、トナー粒子を得た。その後、得られたトナー粒子100部に対して、疎水性シリカA(TS-500;キャボット社製)0.5部および疎水性シリカB(#90シリカ(日本アエロジル工業社製)をヘキサメチレンジシラザン(HMDS)で処理したもの)1.0

部を添加し、ヘンシェルミキサーを用い周速30m/secで60秒間混合処理した。得られたトナー粒子を表面改質装置(サーフェーシングシステム;日本ニューマチック工業社製)により最高温度270℃、滞留時間0.5秒、粉体分散濃度100g/m<sup>3</sup>、冷却風温度18℃、冷却水温度20℃の条件で処理することにより、トナーBk-1を得た。

【0110】(トナーBk-2の製造)滴下漏斗、撹拌機、不活性ガス導入管、還流冷却管および温度計を備えたフラスコにトルエン217部を仕込み、窒素ガスを吹き込みながら90℃に加熱した。そこへ予め用意しておいたスチレン480部およびアクリル酸n-ブチル20部からなる重合性モノマーにメルカプトエタノール4.61部とアゾビスイソブチロニトリル1.32部とを溶解した混合物を2時間にわたって滴下漏斗より滴下し、更に、5時間撹拌を続けて重合反応を行った。次いで、この反応生成物(末端にヒドロキシル基を有するプレポリマーを含む)185.1gにジブチル錫ジラウレート0.1gおよび2,4-トルイレンジイソシアネート2.38gを加え、80℃で30分間反応して末端に反応性基としてイソシアネート基を有する重合体の溶液を得た。末端に反応性基としてイソシアネート基を有する重合体の溶液57.1部と予め200℃で2時間予備乾燥したカーボンブラック「MA-100S」20部とをラボブラストミルを用いて160℃、100rpmの条件で混練して反応と共に脱溶媒した後、冷却、粉碎してカーボンブラックグラフト重合体を得た。

【0111】アニオン界面活性剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.5重量%を含む脱イオン水の入った、不活性ガス導入管、還流冷却管および温度計を備えた反応釜に、予め調製しておいたスチレン80部、アクリル酸n-ブチル20部からなる重合性モノマー成分にカーボンブラックグラフトポリマー50部、アゾビスイソブチロニトリル3部および2,2'-アゾビスイソブチロニトリル3部を配合した混合物を仕込み、T.K.オートホモミクサー(特殊機化工業社製)を用いて混合撹拌し、均一な懸濁液とした後、次いで窒素ガスを吹き込みながら65℃に加熱し、この温度で5時間撹拌を続けて懸濁重合反応を行った後、更に、75℃に加熱し、重合反応を終えた。これとは別に疎水性シリカ「H-2000」(ワッカー社製)2部、シランカップリング剤「TSL8311」(東芝シリコン社製)2部をメチルアルコールに分散して調製した分散体を、上記懸濁液に添加混合し、濾過、水洗を3回繰り返した。この後、ここで得られた懸濁液をスラリー乾燥装置「ディスパーコート」(日清エンジニアリング社製)により粒子の乾燥を行い更に風力分級を行って平均粒径6.2μmのトナーBk-2を得た。

【0112】(トナーBk-3および4の製造)トナーBk-2を材料として2軸混練押出機(PCM-30;

池貝鉄工社製)を用いて溶融混練して得られた混練物を冷却プレスローラーで2mm厚に圧延し、冷却ベルトで冷却した後、フェザーミルで粗粉碎した。その後、ジェット粉碎机(IDS;日本ニューマチック工業社製)で微粉した後、風力分級機(DS;日本ニューマチック工業社製)を用いて微粉分級してトナーBk-3、4を作製した。なお、トナーBk-3およびトナーBk-4は、微粉碎および分級条件を調整することにより作製した。

【0113】得られたトナーの体積平均粒径(D)、体

トナー	体積平均粒径(D)( $\mu\text{m}$ )	2D以上(重量%)	D/3以下(個数%)	平均円形度	円形度標準偏差
Y-1	7.2	0.1	3.2	0.955	0.038
Y-2	7.2	0.1	2.8	0.971	0.027
Y-3	7.0	0.1	4.1	0.978	0.033
Y-4	7.5	0.5	5.2	0.930	0.042
Y-5	7.2	0.5	2.7	0.990	0.033
M-1	7.1	0.1	3.5	0.955	0.038
M-2	7.2	0.2	3.1	0.971	0.027
M-3	7.1	0.1	4.0	0.978	0.033
M-4	7.8	0.5	5.4	0.930	0.043
M-5	7.2	0.5	3.0	0.991	0.032
C-1	7.2	0.1	3.3	0.955	0.038
C-2	7.2	0.2	3.0	0.971	0.027
C-3	7.1	0.2	3.7	0.978	0.033
C-4	7.8	0.4	5.4	0.930	0.042
C-5	7.2	0.5	2.8	0.990	0.031
Bk-1	6.1	0.0	3.4	0.983	0.022
Bk-2	6.2	0.3	3.1	0.988	0.031
Bk-3	8.5	0.4	5.1	0.928	0.045
Bk-4	6.2	0.5	5.8	0.929	0.044

【0115】なお、トナーY-2、M-2、C-2およびBk-1以外の上記トナーは、トナー100部に対してシリカ(R972;日本アエロジル社製)0.5部およびチタン酸ストロンチウム(粒径350nm、BET比表面積9m<sup>2</sup>/g)0.5部を添加し、ヘンシェルミキサーを用い周速40m/secで3分間混合処理したものを、以下の実施例および比較例で使用した。トナーY-2、M-2、C-2およびBk-1は、トナー100部に対してシリカ(R972;日本アエロジル社製)0.3部およびチタン酸ストロンチウム(粒径350nm、BET比表面積9m<sup>2</sup>/g)0.5部を添加し、ヘンシェルミキサーを用い周速40m/secで3分間混合処理したものを、以下の実施例および比較例で使用した。

【0116】(1成分現像方式)

#### 実施例1

フルカラートナーとして、トナーY-1、M-1、C-1およびBk-1からなる組み合わせを選択した。

積平均粒径(D)の2倍(2D)以上の含有割合および体積平均粒径(D)の1/3(D/3)以下の含有割合を、コールターマルチサイザー(コールターカウンター社製)を用い、アパチャ径50 $\mu\text{m}$ で測定した。また、得られたトナーの平均円形度および円形度の標準偏差(SD)をフロー式粒子像分析装置(FPIA-1000;東亜医用電子株式会社)により測定した。これらの結果をまとめて以下の表1に示す。

【0114】

【表1】

#### 【0117】実施例2

フルカラートナーとして、トナーY-2、M-2、C-2およびBk-2からなる組み合わせを選択した。

#### 【0118】実施例3

フルカラートナーとして、トナーY-3、M-3、C-3およびBk-2からなる組み合わせを選択した。

#### 【0119】比較例1

フルカラートナーとして、トナーY-4、M-4、C-4およびBk-3からなる組み合わせを選択した。

#### 【0120】比較例2

フルカラートナーとして、トナーY-1、M-1、C-1およびBk-3からなる組み合わせを選択した。

#### 【0121】比較例3

フルカラートナーとして、トナーY-1、M-1、C-1およびBk-4からなる組み合わせを選択した。

#### 【0122】比較例4

フルカラートナーとして、トナーY-5、M-5、C-5およびBk-2からなる組み合わせを選択した。

【0 1 2 3】（評価）上記の実施例および比較例で選択されたフルカラートナーを、以下に示す項目について評価した。なお、初期評価はH/H環境下（3 0℃/8 5% RH）およびL/L環境下（1 0℃/1 5% RH）にて所定のプリントパターンを用いて行った。なお初期評価を行った後、さらにN/N環境下（2 5℃/5 0% RH）でB/W比が各色6%のプリントパターンを用いて3 0 0 0枚連続複写後に評価を行った。3 0 0 0枚連続複写後の評価方法は、N/N環境下で評価を行ったこと、3 0 0枚複写後に評価を行ったこと、各色6%のプリントパターンを用いたこと以外、以下の評価方法と同様である。なお、使用した複写機は、図2に示す構成のフルカラー画像形成装置（ミノルタ社製）に、図3に示すブラシクリーニング装置を備えた改造型である。

#### 【0 1 2 4】カブリ

フルカラートナーを、上記改造型フルカラー画像形成装置（ミノルタ社製）に装填し、4色重ね刷りによりB/W比30%の文字パターン画像を10枚複写した際の複写画像を目視により観察し、以下のランク付けに従って評価した。なお、4種類のトナーは、4つの現像装置に、中間転写ベルト上の層形成順序が下からY、M、C、Bkとなるように装填されている。

○：ほとんどカブリは認められなかった；  
△：若干のカブリが認められるが、実用上問題なかった；  
×：カブリが全面にわたって存在し、実用上問題があった。

#### 【0 1 2 5】中抜け

フルカラートナーを、上記改造型フルカラー画像形成装置（ミノルタ社製）に装填し、4色重ね刷りによりフルカラー画像（ジェネラルパターン）を複写し、10枚および3 0 0 0枚複写後におけるフルカラー複写画像を、以下のランク付けに従って評価した。なお、4種類のトナーは、4つの現像装置に、中間転写ベルト上の層形成順序が下からY、M、C、Bkとなるように装填されている。

○：複写画像上に中抜けは発生しなかった；  
△：複写画像上に中抜けが若干発生しているものの、実用上問題なかった；  
×：複写画像上に中抜けが多数発生しており、実用上問題があった。

#### 【0 1 2 6】飛び散り

フルカラートナーを、上記改造型フルカラー画像形成装置（ミノルタ社製）に装填し、4色重ね刷りによりフルカラーライン画像（ジェネラルパターン）を複写し、1

0枚および3 0 0 0枚複写後におけるフルカラー複写画像を目視により観察し、以下のランク付けに従って評価した。なお、4種類のトナーは、4つの現像装置に、中間転写ベルト上の層形成順序が下からY、M、C、Bkとなるように装填されている。

○：ライン複写画像のまわりにトナーの飛び散りは認められなかった；

△：ライン複写画像のまわりにトナーの飛び散りが認められるが、実用上問題なかった；

×：ライン複写画像のまわりにトナーの飛び散りが多く認められ、にじみとして認識され、実用上問題があった。

#### 【0 1 2 7】転写性

フルカラートナーを上記改造型フルカラー画像形成装置（ミノルタ社製）に装填し、イエロー、マゼンタ、シアン、レッド、グリーン、ブルー（以下、Y、M、C、R、G、Bという）、6種類（6色）のソリッドパターンを複写し、10回目の複写工程における感光体ドラム上のトナー付着量に対する紙上の付着量の割合から、以下のランク付けに従って評価した。

○：6種類のパターンについての上記割合が全て80%以上であった；

△：6種類のパターンについての上記割合のうち最小値が70%以上、80%未満であった；

×：6種類のパターンについての上記割合のうち最小値が70%未満であった。

#### 【0 1 2 8】追従性

B/W比30%で10枚、通紙後、B/W100%の画像をプリントアウトし、その濃度むら进行评估した。

○：濃度むらなし、

△：若干の濃度むらは発生したが、実用上問題ない程度のもの、

×：濃度むら発生、実用上問題あり。

#### 【0 1 2 9】網点再現性

6 0 0 d p iで2ドット網点の画像を画出しし、ルーペ（50倍）でドットを観察し、ドットが1つずつ再現されており、ドットの大きさのバラツキも小さいものを○、ドットとドットは分離されており欠損はないが、ドットの大きさにバラツキが多いものを△、2ドットの1つ1つが欠損していたり、くっついていたりし、十分にドット再現されていないものを×として評価した。

【0 1 3 0】上記の評価結果を、初期と3 0 0 0枚耐久後に分けて以下の表2および3にまとめて示した。

#### 【0 1 3 1】

#### 【表2】



	トナー				評価結果(初期)(H H環境/L L環境)					
	Y トナー	M トナー	C トナー	Bk トナー	カブリ	中抜け	飛び 散り	転写性	追隨性	網点 再現性
実施例 1	Y-1	M-1	C-1	Bk-1	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○
実施例 2	Y-2	M-2	C-2	Bk-2	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○
実施例 3	Y-3	M-3	C-3	Bk-2	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○
比較例 1	Y-4	M-4	C-4	Bk-3	△/○	×/△	○/○	×/△	△/○	×/×
比較例 2	Y-1	M-1	C-1	Bk-3	○/○	△/○	○/○	○/○	○/○	×/×
比較例 3	Y-1	M-1	C-1	Bk-4	○/○	△/○	○/○	△/○	△/○	△/△
比較例 4	Y-5	M-5	C-5	Bk-2	△/○	○/○	○/△	△/○	△/○	○/○

【0 1 3 2】

【表 3】

	トナー				評価結果(3000枚耐久後)(N N環境)					
	Y トナー	M トナー	C トナー	Bk トナー	カブリ	中抜け	飛び 散り	転写性	追隨性	網点 再現性
実施例 1	Y-1	M-1	C-1	Bk-1	○	△	○	△	△	△
実施例 2	Y-2	M-2	C-2	Bk-2	○	○	○	○	○	○
実施例 3	Y-3	M-3	C-3	Bk-2	○	○	○	○	○	○
比較例 1	Y-4	M-4	C-4	Bk-3	—	—	—	—	—	—
比較例 2	Y-1	M-1	C-1	Bk-3	—	—	—	—	—	—
比較例 3	Y-1	M-1	C-1	Bk-4	—	—	—	—	×	—
比較例 4	Y-5	M-5	C-5	Bk-2	×	—	—	—	—	—

【0 1 3 3】なお、比較例 1 については耐久 1 0 0 0 枚時において規制ブレード上にトナーの固着が発生し、画像サンプル上にスジ状のノイズが多数発生し、耐久テストを継続できなくなった為、中止した。比較例 2 については網点再現性が劣るため、耐刷テストを行なわなかった。比較例 3 については、耐久 1 0 0 0 枚時において追隨性不良が発生したため、テストを中止した。比較例 4 については、耐久 1 0 0 0 枚時においてカブリが増加したためテストを中止した。

【0 1 3 4】(2 成分現像方式)

実施例 4

フルカラートナーとして、トナー Y-3、M-3、C-3 および Bk-2 からなる組み合わせを選択し、それぞれのトナーに後述のキャリアを、トナー混合比が 5 重量 % となるように混合した。

【0 1 3 5】比較例 5

フルカラートナーとして、トナー Y-5、M-5、C-5 および Bk-3 からなる組み合わせを選択し、それぞれのトナーに後述のキャリアを、トナー混合比が 5 重量

% となるように混合した。

【0 1 3 6】(評価) 実施例 4 および比較例 5 のトナーについて、デジタルフルカラー複写機 CF 9 0 0 (ミノルタ社製) を用いて N/N 環境下 (2 5℃、5 0 %) で 5 0 0 0 枚耐刷し、初期と 5 0 0 0 枚後に以下の評価を行った。なお用いた複写機は図 3 に示すブラシクリーニング装置を備えた改造型である。

【0 1 3 7】凝集性 (白抜け)

40 各フルカラートナーについて、上記改造型複写機を用いて N/N 環境下で B/W 1 5 % の画像を 5 0 0 0 枚耐刷した。耐刷後 A 3 の紙上に全面ベタ画像 (I D = 1. 2) を 3 枚画出しし、以下の基準で評価を行い 3 枚の平均値を評価結果とした。なお、耐刷前の最初の 3 枚についても同様に評価した。評価基準は以下の通りである。

× : ベタ画像中に 2 mm<sup>2</sup> 以上の大きさでベタ画像の I D の 1 / 2 以下の I D の画像ムラ (白抜け) が発生していた ;

△ : 上記白抜けは発生していないが、画像中に 0. 3 μ m 程度の凝集物の核が観察され、その周囲の画像濃度が

若干低下している部分が画像中に 3 個所以上認められた；

○：上記の画像濃度低下部分が 1 ～ 2 個所であった；

◎：上記の画像濃度低下部分は全く生じていなかった。

#### 【0 1 3 8】転写性

転写性については上記改良型複写機（ミノルタ社製）を用いて感光体上に、Y、M、C、R、G、B、6 種類（6 色）のソリッドパターンを現像し、これを転写紙に転写した直後にこの転写紙を抜き取り、感光体上のトナー付着量に対する転写紙上のトナー付着量の割合から以下のランク付けに従って評価した。なお、この評価は 1 0 回目と 5 0 0 0 回目の複写工程において行った。

○：6 種類のパターンについての上記割合が全て 9 0 % 以上であった；

△：6 種類のパターンについての上記割合のうち最小値が 8 5 % 以上 9 0 % 未満であった；

×：6 種類のパターンについての上記割合のうち最小値が 8 5 % 未満であった。

#### 【0 1 3 9】階調性（ハーフトーン画像のキメ）

0 ～ 2 5 6 階調のグラデーションパターンを作成して、連続複写し、初期（1 0 枚複写後）と 5 0 0 0 枚複写後における複写画像を以下のランク付けに従って評価した。

○：ハイライト部からベタ部までザラツキ感のない均一な画像が得られていた；

△：ハイライト部においてザラツキ感はあるものの実用上問題のなかった；

×：中間濃度域からハイライト部においてザラツキ感やムラが生じていた。

#### 【0 1 4 0】カブリ

フルカラートナーを、上記改造型複写機に装填し、4 色重ね刷りにより B/W 比 3 0 % の文字パターン画像を連続で 1 0 枚および 5 0 0 0 枚複写した後の複写画像を目視により観察し、以下のランク付けに従って評価した。なお、4 種類のトナーは、4 つの現像装置に、紙上の層形成順序が下から C、M、Y、B k となるように装填されている。

○：ほとんどカブリは認められなかった；

△：若干のカブリが認められるが、実用上問題なかった；

×：カブリが全面にわたって存在し、実用上問題があった。

#### 【0 1 4 1】網点再現性

6 0 0 d p i で 2 ドット網点の画像を画出しし、ルーペ（5 0 倍）でドットを観察し、ドットが 1 つずつ再現されており、ドットの大きさのバラツキも小さいものを○、ドットとドットは分離されており欠損はないが、ドットの大きさにバラツキが多いものを△、2 ドットの 1 つ 1 つが欠損していたり、くっついていたりし、十分にドット再現されていないものを×として評価した。

【0 1 4 2】以上の実施例 4 および比較例 5 についての評価結果を以下の表 4 に示す。なお、比較例 5 においては、スタートにトナーが補給されはじめた時点での混合性が悪く、また帯電立ち上がりの悪化時に発生するカブリが 1 0 0 枚耐刷時に発生したため、耐久テストは行わなかった。

【表 4】

	実施例 4		比較例 5	
	初期	耐久	初期	耐久
	N/N	N/N	N/N	N/N
凝集性	○	○	○	—
転写性	○	○	○	—
階調性	○	○	△	—
カブリ	○	○	△	—
網点再現性	○	○	△	—

【0 1 4 3】（キャリア製造）攪拌器、コンデンサー、温度計、窒素導入管、滴下装置を備えた容量 5 0 0 m l のフラスコにメチルエチルケトンに 1 0 0 部仕込んだ。別に窒素雰囲気下、8 0 ℃でメチルメタクリレートに 3 6 . 7 部、2 - ヒドロキシエチルメタクリレートに 5 . 1 部、3 - メタクリロキシプロピルトリス（トリメチルシロキシ）シランを 5 8 . 2 部および 1 , 1 ' - アゾビス（シクロヘキサノール-1-カルボニトリル）を 1 部を、メチルエチルケトン 1 0 0 部に溶解させて得られた溶液を 2 時間にわたり反応容器中に滴下し 5 時間熟成させた。

得られた樹脂に対して、架橋剤としてイソホロンジイソシアネート／トリメチロールプロパンアダクト（NCO % = 6 . 1 %）を OH/NCO モル比率が 1 / 1 となるように調整した後メチルエチルケトンで希釈して固形比 3 重量%であるコート樹脂溶液を調整した。コア材として焼成フェライト粉 F - 3 0 0 （体積平均粒径：5 0 μ m、パウダーテック社製）を用い、上記コート樹脂溶液をコア材に対する被覆樹脂量が 1 . 5 重量%になるようにスピラコーター（岡田精工社製）により塗布・乾燥した。得られたキャリアを熱風循環式オープン中にて 1 6

0℃で1時間放置して焼成した。冷却後フェライト粉バルクを目開き106 $\mu$ mと75 $\mu$ mのスクリーンメッシュを取り付けたフルイ振とう器を用いて解砕し、樹脂被覆キャリアを得た。

#### 【0144】

【発明の効果】本発明のフルカラートナーは1次および2次転写時においてトナー画像の中抜けやトナーの飛び散りを起こさず、フルカラー複写画像に画像カブリを発生させず、転写性に優れている。また、本発明のフルカラートナーを、フルカラーおよびモノクロの兼用複写機へ搭載し、モノクロバージョンで複写すると、ライン再現性（ラジットネス）、網点再現性（ドット再現性）および追随性に優れたモノクロ画像の再現が可能となる。さらには、本発明のフルカラートナーは上記特性を長期間にわたって維持することができ、すなわち耐久性に優れている。さらに、また、本発明のトナーは1成分現像方式および2成分現像方式、いずれにおいても有効に使用することができる。本発明のフルカラー画像形成方法によると、1次および2次転写時においてトナー画像の中抜けやトナーの飛び散りが起こらず、フルカラー複写画像に画像カブリが発生せず、転写性に優れているといえる。また、本発明の方法をフルカラーおよびモノクロの兼用複写機へ採用し、モノクロバージョンで複写しても、ライン再現性（ラジットネス）、網点再現性（ドット再現性）および追随性に優れたモノクロ画像を再現することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 トナーの表面改質に使用する表面改質装置の

概略フローシートを示す。

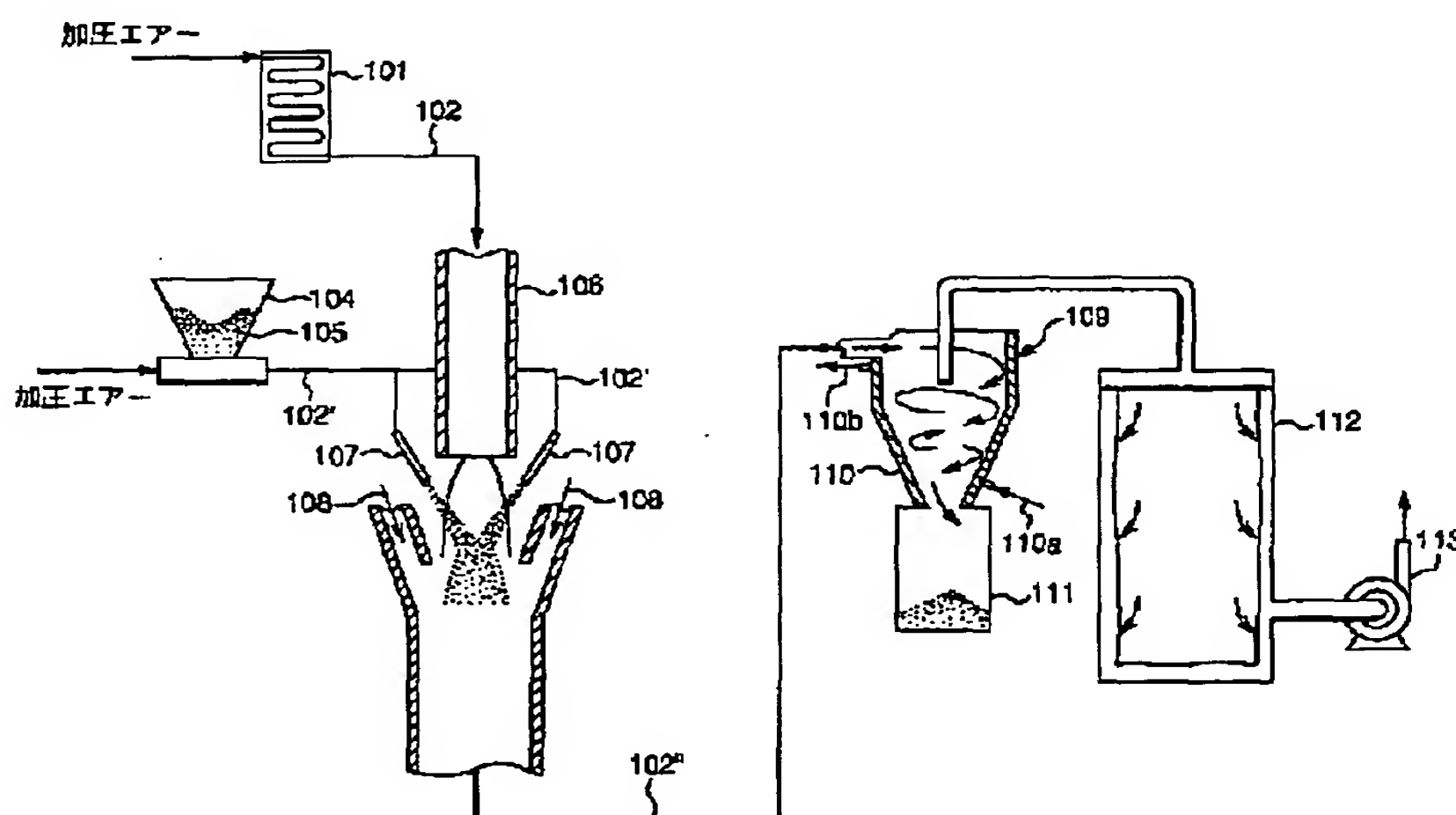
【図2】 フルカラー画像形成装置の概略構成図を示す。

【図3】 ブラシクリーニング装置の一例の概略構成図を示す。

#### 【符号の説明】

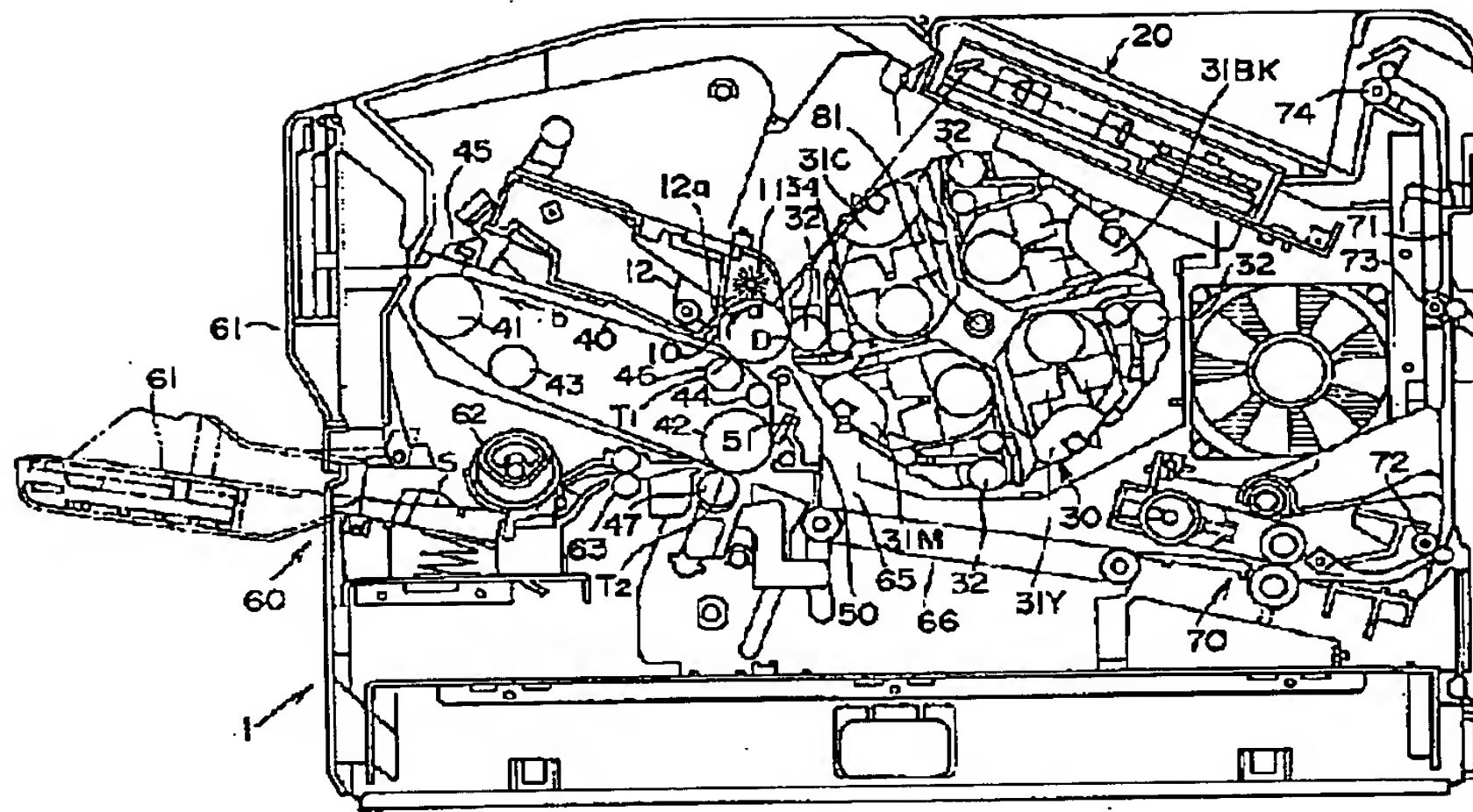
10：感光体ドラム、11：帯電ブラシ、12：クリーナー、20：レーザ走査光学系、30：フルカラー現像装置、31C、31M、31Y、31Bk：現像装置、32：現像スリーブ（スリーブ）、34：トナー規制ブレード（ブレード）、40：中間転写ベルト、41：支持ローラ、42：支持ローラ、43：テンションローラ、44：テンションローラ、46：1次転写ローラ、47：2次転写ローラ、60：給紙部、61：給紙トレイ、62：給紙ローラ、63：タイミングローラ、66：エアーサクシオンベルト、70：定着器、71：垂直搬送路、81：支軸、101：熱風発生装置、102、102'、102''：導入管、104：定量供給器、105：試料、106：熱風噴射ノズル、107：粉体噴射ノズル、108：冷却風導入管、109：サイクロン、110a：冷却水（in）、110b：冷却水（out）、111：製品タンク、112：バグフィルター、113：ブロア、201：像担持体、202：トナー、211：ブラシ部材、211a：ブラシ、212：電源、213：はたき棒、214：回収ローラ、215：電源、216、217：掻き取り部材、218：トナー搬送コイル、220：クリーニング剤供給手段、221：クリーニング剤、222：規制ブレード。

【図1】

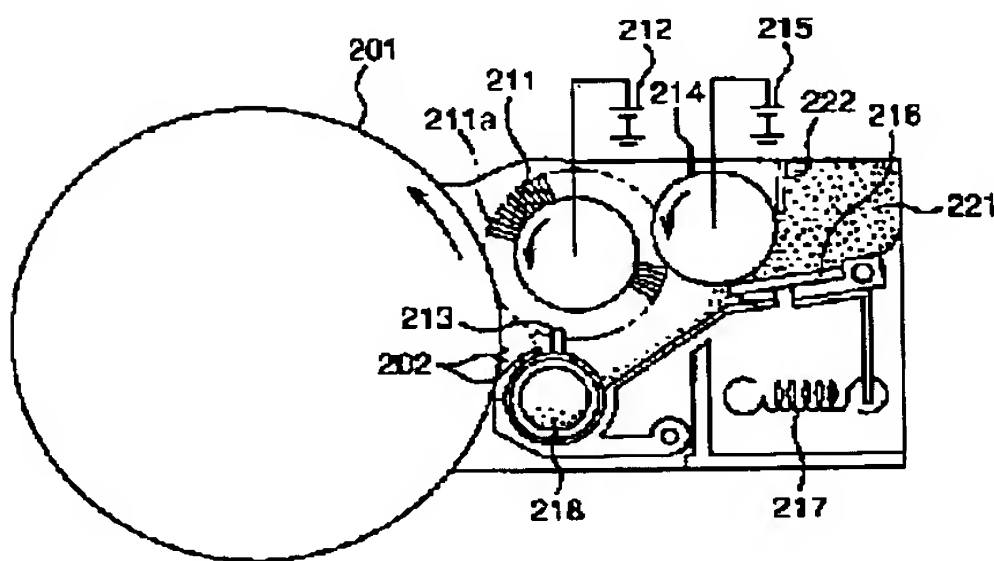




【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

- (72) 発明者 筒井 主税  
大阪府大阪市中央区安土町二丁目 3 番 13 号  
大阪国際ビル ミノルタ株式会社内
- (72) 発明者 中村 稔  
大阪府大阪市中央区安土町二丁目 3 番 13 号  
大阪国際ビル ミノルタ株式会社内
- (72) 発明者 福田 洋幸  
大阪府大阪市中央区安土町二丁目 3 番 13 号  
大阪国際ビル ミノルタ株式会社内